This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE

TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE

TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE

COMPRENANT

LES PRINCIPALES APPLICATIONS DE LA CHIMIE

AUX SCIENCES BIOLOGIQUES ET AUX ARTS INDUSTRIELS

PAR

Paul SCHÜTZENBERGER

PROFESSEUR AU COLLÈGE DE FRANCE

TOME DEUXIÈME

Deuxième édition

PARIS

LIBRAIRIE HACHETTE ET Cie

79, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 79

1885

Droits de propriété et de traduction réservés

12052. — PARIS, IMPRIMERIE A. LAHURE
9, Rue de Fleurus, 9

TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE

COMPRENANT

LES PRINCIPALES APPLICATIONS DE LA CHIMIE

AUX SCIENCES BIOLOGIQUES ET AUX ARTS INDUSTRIELS

PAR

Paul SCHÜTZENBERGER

PROFESSEUR AU COLLÈGE DE FRANCE

TOME DEUXIÈME

Deuxième édition

NEW YORK PUBLIC LIBRARY

PARIS

LIBRAIRIE HACHETTE ET Cie

79, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 79

1885

Droits de propriété et de traduction réservés

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
592662 A
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R 1932 L

TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE

LIVRE QUATRIÈME

COMBINAISONS DES ÉLÉMENTS MÉTALLOÏDES ENTRE EUX

Nous séparons, comme on a l'habitude de le faire, l'étude des combinaisons des métalloïdes entre eux de celle des composés métalliques. Les caractères généraux de ces deux groupes sont assez distincts pour qu'il y ait avantage à maintenir cette division.

Avant d'aborder l'histoire des composés non métalliques, qui fera l'objet de ce livre, nous dirons quelques mots sur l'ordre suivi dans l'exposé des faits.

Dès l'abord, il est facile de voir que la place que l'on peut attribuer à un composé donné est discutable et varie avec l'importance accordée à tel ou tel point de vue. Du moment, en effet, où il est question d'un composé binaire, on peut hésiter entre deux alternatives. L'acide chlorhydrique, par exemple, appartient d'une part à la classe des chlorures, et d'autre part à celle des composés hydrogénés. Est-ce à côté des chlorures de potassium, de sodium, d'argent, etc., ou dans le voisinage de l'eau, de l'ammoniaque, des carbures d'hydrogène que nous devons en parler? Chaque solution offre des avantages et des inconvénients qu'il convient de peser avec tact et mesure dans chaque cas particulier. Les acides hydratés sont en réalité des composés binaires du second degré, comme le prouvent leurs modes de formation et de décomposition les plus fréquents. Ils viennent ainsi naturellement se ranger dans la classe des sels; mais, sous plus d'un rapport, il y aurait de sérieux inconvénients à séparer *l'histoire des acides* anhydres, composés binaires

du premier degré, de celle de leurs hydrates. Tous ceux qui ont quelque habitude de l'enseignement de la chimie partagent cet avis.

Il résulte de ces exemples qu'il est impossible de suivre rigoureusement un ordre méthodique et défini d'avance.

Après avoir tracé un plan à grands traits, en s'appuyant sur certains principes, il faut en outre savoir tenir compte de considérations étrangères assez importantes pour motiver des déviations et des exceptions.

L'ordre adopté n'est, du reste, que d'une importance secondaire; l'essentiel est de bien définir les relations d'origine, de transformations et d'analogies. Toute la chimie est là.

En ce qui concerne les métalloïdes, les composés hydrogénés jouent un rôle prépondérant. Ce sont eux qui ont servi de base dans la classification de ces éléments. Si nous négligeons le carbone, l'hydrogène ne forme avec chaque métalloïde qu'un nombre très restreint de combinaisons, une seule, ou exceptionnellement deux ou trois. Dans ce dernier cas, l'un de ces composés se distingue nettement par une stabilité plus grande et par des propriétés saillantes qui le mettent hors de pair. Ces raisons nous portent à étudier tout d'abord les combinaisons hydrogénées. Il n'en sera plus de même dans la classe des métaux, dont les hydrures peu nombreux n'ont qu'une valeur théorique très faible.

Par la multiplicité des types de composés auxquels ils donnent naissance, en s'unissant aux métalloïdes ainsi qu'aux métaux, l'oxygène et ses analogues occupent une place à part. Les rapprochements qui résultent de la comparaison des hydrures des métalloïdes ne se vérifient plus toujours lorsqu'on envisage les oxydes. Ceux-ci conduisent, dans beaucoup de cas, à des analogies d'un autre ordre. Le chlore et l'azote se rangent dans deux familles distinctes si l'on met en regard l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque, tandis qu'au contraire les oxydes du chlore marchent sous plus d'un rapport parallèlement avec ceux de l'azote[1].

Les composés des métalloïdes et des métaux avec le chlore et ses analogues forment pour ainsi dire un lien entre les combinaisons hydrogénées et les combinaisons oxygénées. Le nombre, la stabilité et la forme des types engendrés sont intermédiaires[2]. Nous étudie-

1. Ce fait oppose, comme nous l'avons déjà dit plus haut, une difficulté sérieuse à tout essai de classification des éléments basé sur un principe unique, tel que celui de la capacité de saturation ou de l'atomicité envisagée comme une propriété absolue des éléments.

2. Grâce à cette gradation, il est aisé de voir que la valence ou l'atomicité n'est qu'une propriété relative dépendant de la stabilité du composé que l'on cherche à former et par conséquent du point de comparaison. Le phosphore est au plus trivalent avec l'hydrogène, il est fortement trivalent avec le chlore et en outre faiblement quinquévalent, puisque le perchlorure de phosphore réduit en vapeur se décompose complètement en chlore et en trichlorure. Enfin avec l'oxygène le phosphore est au même degré tri et quinquévalent. L'arsenic, analogue du phosphore, n'est que trivalent avec l'hydrogène et le chlore; avec l'oxygène il se comporte comme le phosphore. Le manganèse est zérovalent pour l'hydrogène, bivalent avec le chlore, bi, tri, quadri et heptavalent si on le compare à l'oxygène.

rons donc simultanément, à propos de chaque métalloïde et de chaque famille de métalloïdes, les combinaisons avec l'oxygène et ses analogues, ainsi que les composés avec le chlore et ses analogues.

Ceci posé, nous adopterons l'ordre suivant :

1° Combinaisons de l'hydrogène avec les métalloïdes des deuxième, troisième, quatrième et sixième familles[1] ;

2° Combinaisons des métalloïdes rangés par ordre de familles avec l'oxygène et ses analogues, avec le chlore et ses analogues et avec l'azote.

1. Le bore, qui constitue à lui seul la cinquième famille, ne s'unit pas à l'hydrogène.

CHAPITRE PREMIER

COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE AVEC LES MÉTALLOÏDES

En s'unissant à des métalloïdes de diverses familles, l'hydrogène produit des corps distincts par leurs fonctions et par les types des formules qui expriment leur composition, si l'on adopte celles qui correspondent à deux volumes gazeux.

Le type RH est réalisé par les éléments halogènes de la deuxième famille et constitue pour eux le seul possible ou stable. Ses fonctions sont nettement acides.

Le type RH^2 est dominant dans les composés hydrogénés de la famille de l'oxygène. Les corps qui s'y rattachent sont ou neutres, comme l'eau $O_{''}H^2$, ou doués de tendances faiblement acides, comme l'hydrogène sulfuré, l'hydrogène sélénié, l'hydrogène telluré ($S_{''}H^2$, $Se_{''}H^2$, $Te_{''}H^2$). A côté de ce type, et pour les mêmes éléments, s'en placent d'autres, R^2H^2 et R^3H^2, caractérisés par leur faible stabilité et par leur tendance à se dédoubler, d'après les équations

$$R_{''}^2H^2 = R_{''} + R_{''}H^2,$$
$$R^3H^2 = R_{''}^2 + R_{''}H^2.$$

(Eau oxygénée, $O_{''}^2H^2$; bisulfure d'hydrogène, $S_{''}^2H^2$.)

Le phosphore, dans la quatrième famille, donne aussi un composé du type RH^2 (PhH^2), mais sa stabilité est restreinte.

Le type $R_{'''}H^3$ est caractéristique pour les corps simples de la famille de l'azote; il remplit des fonctions spéciales et s'unit directement, par addition, aux hydracides RH et $R_{''}H^2$, ainsi qu'aux oxacides hydratés, tels que l'acide azotique hydraté $[AzO^2H]$ AzO^2HO, l'acide sulfurique hydraté $[SO^4H^2]$ SO^3HO. La composition de ces produits d'addition, ainsi que l'ensemble de leurs propriétés chimiques, permet de les envisager comme des sels, chlorures, bromures, iodures, sulfures, azotates, sulfates, etc., d'un radical composé non isolable et répondant *au type* RH^4 (AzH^4, ammonium).

Le type $\mathfrak{R}_{iv}H^4$ ne s'obtient isolé qu'avec les éléments de la sixième famille (silicium et carbone). Il représente le maximum de saturation de ces éléments par l'hydrogène. Ses fonctions sont celles de corps neutres et impropres à s'unir directement avec d'autres corps.

Dans les types successifs RH, $\mathfrak{R}H^2$, RH^3, $\mathfrak{R}H^4$ un volume gazeux du radical métalloïde R ou $\mathfrak{R}$ se trouve combiné à un, deux, trois et quatre volumes d'hydrogène, et la condensation est telle que le composé résultant occupe deux volumes. A mesure que le nombre des unités de volumes d'hydrogène susceptibles de s'unir à *un* volume gazeux d'un élément métalloïde augmente, on constate une modification progressive dans les caractères chimiques.

Avec 1 volume d'hydrogène on forme des hydracides forts.
2 — — des hydracides faibles ou des corps neutres.
3 — — des composés basiques.
4 — — des corps neutres.

Les affinités de l'hydrogène, appréciées par la tendance à l'union directe, varient d'une famille de métalloïdes à l'autre en raison inverse du nombre des volumes d'hydrogène qui saturent un volume gazeux, et, pour les éléments appartenant à une même famille, en raison inverse des poids atomiques. L'ordre adopté plus haut dans le classement des familles et des éléments d'une même famille, représente donc assez exactement l'ordre d'affinité de ces éléments pour l'hydrogène.

Dans tous les composés hydrogénés, quels que soient leurs types, on peut facilement substituer à l'hydrogène des quantités équivalentes d'autres corps simples ou de certains groupements ou radicaux composés qui fonctionnent à la manière des éléments. Ces substitutions sont réalisables par voie de déplacement ou de double décomposition. Les équations suivantes donnent une idée des principaux de ces phénomènes :

$$\underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2ClH} + \underset{\text{Potassium.}}{K^2} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{2ClK} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^2},$$

$$ClH + \underset{\text{Hydrate de potasse.}}{KH\Theta} = ClK + \underset{\text{Eau.}}{H^2\Theta},$$

$$\underset{\text{Hydrogène protocarburé.}}{\mathfrak{C}H^4} + \underset{\text{Chlore.}}{Cl^2} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{ClH} + \underset{\text{Chlorure de méthyle.}}{\mathfrak{C}H^3Cl},$$

$$2AH^3 + K^2 = 2(AzH^2K) + H^2.$$

Les produits de ces substitutions conservent, sinon la totalité, au moins une partie des propriétés fonctionnelles du type primitif.

Premier groupe. — Composés hydrogénés ou hydracides de la famille du chlore.

Les éléments halogènes, fluor, chlore, brome, iode, ne s'unissent à l'hydrogène qu'en une seule proportion. Les rapports de combinaison sont, en poids, un équivalent ou un atome de chacun d'eux pour un équivalent ou un atome d'hydrogène ; en volumes : un volume gazeux de fluor, de chlore, de brome ou d'iode pour un volume d'hydrogène. La combinaison qui en résulte occupe 2 volumes à l'état gazeux; l'union se fait donc sans condensation.

Les formules en équivalents, en atomes ou en volumes se confondent et sont FlH, ClH, BrH, IH.

La solubilité remarquable de l'iode dans une solution aqueuse d'acide iodhydrique ou d'iodure de potassium, celle du brome dans l'acide bromhydrique concentré, indiquent une tendance à la formation de composés hydrogénés plus riches en iode ou en brome. L'existence probable des deux combinaisons I^2K et I^3K permet de supposer que dans l'acide iodhydrique ioduré il se produit quelque chose d'analogue. Le type RH ne serait donc pas le seul réalisable avec les éléments halogènes.

Les quatre hydracides de la famille du chlore se forment tous directement, quoique avec plus ou moins de facilité[1].

Ils sont gazeux, liquéfiables par le froid et la compression, incolores, d'une odeur et d'une saveur fortement acides; *très solubles* dans l'eau. Les hydracides mis en contact avec l'air humide condensent la vapeur d'eau et forment des brouillards ou des fumées plus ou moins intenses.

Modes de formation. — Les hydracides se préparent et se forment:

1° Par la combinaison directe de l'élément halogène avec l'hydrogène.

2° Par double décomposition opérée entre un fluorure, un chlorure, un bromure ou un iodure métallique et l'acide sulfurique monohydraté :

$$[2(RM) + S\theta^4H^2 = 2(RH) + S\theta^4M^2]$$
$$RM + SO^3HO = RH + SO^3MO.$$

Mais les acides bromhydrique et iodhydrique réagissant sur l'acide sulfurique concentré et le réduisant avec mise en liberté de brome ou d'iode et formation d'acide sulfureux,

$$[2(IH) + S\theta^4H^2 = I^2 + S\theta^2 + 2H^2\theta]$$
$$IH + SO^3HO = I + SO^2 + 2HO,$$

1. Bien que le fluor n'ait pas encore été isolé, on peut admettre qu'il s'unirait directement à l'hydrogène, si les deux corps se trouvaient en présence à l'état de liberté; en effet, les difficultés que l'on rencontre dans la préparation du fluor dérivent précisément de l'énergie avec laquelle il s'unit à presque tous les corps simples et agit sur des composés binaires, tels que *l'eau, pour s'emparer* de l'hydrogène ou de l'élément électropositif.

ce procédé général n'est pas applicable à la préparation des deux acides, bien que l'on constate leur production accompagnée d'une décomposition partielle lorsqu'on met en présence un bromure ou un iodure et de l'acide sulfurique concentré

3° Les combinaisons des métalloïdes, tels que le phosphore, l'arsenic, le bore, le silicium, avec les éléments halogènes, sont décomposables par l'eau, avec formation d'un hydracide et d'un composé oxygéné du corps simple qui se trouvait uni à l'élément halogène.

Ainsi les chlorures, les bromures ou les iodures de phosphore se décomposent au contact de l'eau en donnant des acides phosphoreux ou phosphorique et un hydracide :

$$[PhCl^5 + 4H^2O = 5ClH + PhO^4H^3]$$
$$PhCl^5 + 8HO = 5ClH + PhO^5 3HO,$$

$$[PhBr^3 + 3H^2O = 3BrH + PhO^3H^3]$$
$$PhBr^3 + 6HO = 3BrH + PhO^3 3HO.$$

Ce procédé est utilisé pour l'obtention des acides bromhydrique et iodhydrique.

4° L'action des éléments halogènes sur l'hydrogène sulfuré, en présence de l'eau, donne lieu à un dépôt de soufre et à la formation de l'hydracide correspondant :

$$SH^2 + 2Br = S + 2BrH.$$

Analyse. — Les hydracides de la famille du chlore se reconnaissent aux caractères suivants : gazeux ou en solutions très concentrées, ils répandent des fumées blanches et acides au contact de l'air humide, fumées qui deviennent plus épaisses si l'on approche une baguette trempée dans l'ammoniaque. A l'exception de l'acide fluorhydrique, ils précipitent en blanc ou en blanc jaunâtre les solutions de nitrate d'argent ; le précipité est insoluble dans l'acide nitrique étendu et représente un composé d'argent avec le chlore, le brome ou l'iode.

Ils réagissent sur divers composés oxygénés et facilement réductibles, tels que bioxydes de manganèse et de plomb. L'élément halogène est mis en liberté avec ses caractères spéciaux. L'acide fluorhydrique mis en présence du bioxyde de manganèse dégage de l'oxygène au lieu de fluor. Les caractères analytiques de l'acide fluorhydrique éloignent ce corps des acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, qui offrent, au contraire, entre eux les plus grandes analogies.

Le dosage des hydracides s'effectue soit par la méthode acidimétrique avec une solution alcaline normale (voir *Acidimétrie*), soit en transformant l'hydracide, par voie de double décomposition, en un composé

insoluble, de composition connue et facile à recueillir et à peser, tels que fluorure de calcium, chlorure, bromure, iodure d'argent (voir, pour les détails, l'analyse et le dosage des fluorures, chlorures, bromures, iodures). Nous renvoyons également le lecteur aux composés métalliques des éléments halogènes pour tout ce qui concerne les moyens de reconnaître et d'isoler les hydracides, lorsque ceux-ci sont mélangés entre eux. Il est, en effet, toujours facile de les convertir en composés métalliques par la saturation au moyen d'une base ou par double décomposition :

$$[2\,ClH + M^2O = 2\,ClM + H^2O]$$
$$ClH + MO = ClM + HO,$$

$$[BrH + AzO^4Ag = BrAg + AzO^4H]$$
$$BrH + AzO^5AgO = BrAg + AzO^5HO.$$

Les procédés suivis pour établir la composition d'un hydracide seront décrits à propos de chacun d'eux en particulier.

Propriétés chimiques. — Un certain nombre de métaux agissent sur les combinaisons hydrogénées des éléments halogènes; l'hydrogène devient libre, tandis que le métal s'unit au fluor, au chlore, au brome ou à l'iode. Cette réaction peut s'effectuer soit sur le gaz à des températures plus ou moins élevées, soit avec la dissolution aqueuse de l'hydracide qui attaque certains métaux à froid ou avec l'aide de la chaleur; elle est exprimée d'une manière générale par l'équation

$$(RH)^2 + M^2 = 2(RM) + H^2.$$

(B, élément halogène; M, métal.)

Ainsi, avec le zinc et l'acide chlorhydrique, on a

$$[(ClH)^2 + Zn_{\prime\prime} = Cl^2Zn_{\prime\prime} + H^2]$$
$$ClH + Zn = ClZn + H.$$

Les hydracides mis en présence des oxydes métalliques les transforment par voie de double décomposition en composés métalliques halogènes (fluorures, chlorures, etc.), avec mise en liberté d'eau :

$$[(RH)^2 + M^2O = 2(RM) + H^2O]$$
$$RH + MO = RM + HO.$$

Les choses se passent avec cette simplicité toutes les fois qu'à l'oxyde mis en jeu correspond un composé halogène équivalent et stable, c'est-à-dire contenant pour la même quantité de métal une proportion de fluor, de chlore, de brome ou d'iode équivalente à celle de l'oxygène de l'oxyde; on sait que

$$Fl^2,\ Cl^2,\ B^2 = O.$$

Ainsi

$$[2(ClH) + Ca,O = Cl^2Ca_{\prime\prime} + H^2O]$$
$$ClH + CaO = ClCa + HO.$$

Si la proportion d'oxygène de l'oxyde est supérieure à celle qui équivaut à l'élément halogène du composé susceptible de se former dans les conditions de l'expérience, cet excès d'oxygène donnera de l'eau avec l'hydrogène d'une quantité proportionnelle d'hydracide dont l'élément négatif sera ainsi mis en liberté.

Exemple :

$$[4ClH + MnO^2 = 2Cl + Mn_{\prime\prime}Cl^2 + 2H^2O]$$
$$2ClH + MnO^2 = Cl + MnCl + 2HO.$$

Avec certains oxydes, tels que les bioxydes de baryum, et dans des conditions spéciales, l'excès d'oxygène, au lieu de brûler l'hydrogène de l'hydracide, se porte sur l'eau et fournit de l'eau oxygénée.

Exemple :

$$[2ClH + Ba_{\prime\prime}O^2 = Ba_{\prime\prime}Cl^2 + H^2O^2]$$
$$ClH + BaO^2 = BaCl + HO^2.$$

Les oxydants énergiques, tels que les acides azotique, chlorique, chromique, manganique, etc., donnent également lieu à l'oxydation de l'hydrogène des hydracides, avec mise en liberté de l'élément halogène; les termes qui résultent de la réduction de ces acides oxygénés seront étudiés plus tard. On comprend que cette réaction est d'autant plus aisée que les affinités de l'élément halogène pour l'hydrogène sont moins puissantes. L'acide sulfurique, par exemple, est réduit et ramené à l'état d'acide sulfureux par les acides bromhydrique et iodhydrique, tandis qu'il est sans action sur les acides chlorhydrique et fluorhydrique.

Les hydracides s'unissent directement, par addition, à l'ammoniaque (AzH^3) et aux ammoniaques composées, ainsi qu'à quelques autres corps du type RH^3 (phosphines, arsines); ils s'unissent également à l'acide cyanhydrique et aux cyanures et isocyanures des radicaux alcooliques, à beaucoup de carbures d'hydrogène non saturés, éthylène et homologues de l'éthylène, acétylène et homologues de l'acétylène, camphènes et isomères. L'acide fluorhydrique offre, de plus, une tendance spéciale à s'unir aux fluorures métalliques et à certains fluorures de métalloïdes, tendance que l'on ne retrouve pas au même degré chez les autres hydracides.

La chaleur est sans action sur l'acide fluorhydrique : tout au moins n'a-t-on pas encore constaté de dissociation; l'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique donnent des indices manifestes de décomposition

à une température élevée; avec l'acide iodhydrique le phénomène est très marqué. (Voir *Dissociation.*)

Acide fluorhydrique. — $FlH = 20 = 2$ volumes.

Historique. — Marggraff, en 1768, essaya le premier de distiller un mélange de spath fluor et d'acide sulfurique[1]. Il obtint un sublimé blanc qu'il considéra comme étant le spath fluor lui-même, volatilisé par l'acide; il remarqua, en outre, que la cornue en verre avec laquelle il avait opéré était fortement corrodée et même percée. En 1771, Scheele[2] démontra que le spath fluor se compose de chaux unie à un acide particulier, auquel il donna le nom d'acide fluorique. Scheele préparait l'acide fluorique dans des cornues en verre et le recueillait dans des cloches de même substance sur le mercure. Il obtenait ainsi, sur les parois des vases, un dépôt abondant de silice, qu'il considérait comme étant un hydrate d'acide fluorique. Cette opinion, adoptée par Bergman, fut réfutée par les expériences de Wiegleb, de Bucholz et de Meyer, qui établirent que le dépôt (silice) provenait des parois des vases. Le verre a été depuis remplacé par des appareils en plomb et en platine, et les caractères de l'acide fluorique ou fluorhydrique ont pu être mieux étudiés.

Préparation. — L'acide fluorhydrique se prépare ordinairement par la méthode de Scheele; elle consiste à faire réagir un excès d'acide sulfurique sur du fluorure de calcium en poudre.

La réaction se passe d'après l'équation suivante :

$$[Fl^2Ca + S\theta^4H^2 = 2FlH + S\theta^4Ca_{''}]$$
$$FlCa + SO^3HO = FlH + SO^3CaO.$$

L'excès d'acide sulfurique concentré, que l'on fait intervenir, a pour but d'empêcher l'empâtement et la solidification du sulfate de chaux.

Dans une cornue en plomb ou en platine, formée de deux pièces que l'on peut emboîter l'une dans l'autre et assujettir avec un lut en plâtre, on introduit 1 partie de spath fluor en poudre et 3 parties d'acide sulfurique monohydraté. Si le fluorure de calcium est pur et exempt de silice, aucune réaction ne se produit à froid; dans ce cas, on peut ajuster le dôme de la cornue et commencer l'expérience en chauffant la panse au moyen d'un bain de sable ou d'un feu très doux.

Un dégagement immédiat de gaz fumant à l'air révèle la présence de la silice; il convient alors d'abandonner le tout, à la température ordi-

1. *Transactions de Berlin*, 1768.
2. *Annales de Crelle*, 1786, t. I, p. 3.

naire, en remuant de temps en temps avec une spatule en fer ou en platine, jusqu'à ce que la majeure partie du fluorure de silicium soit expulsée.

L'acide fluorhydrique, qui se dégage lorsque la cornue est chauffée, est recueilli dans de l'eau renfermée dans un vase en plomb ou en platine

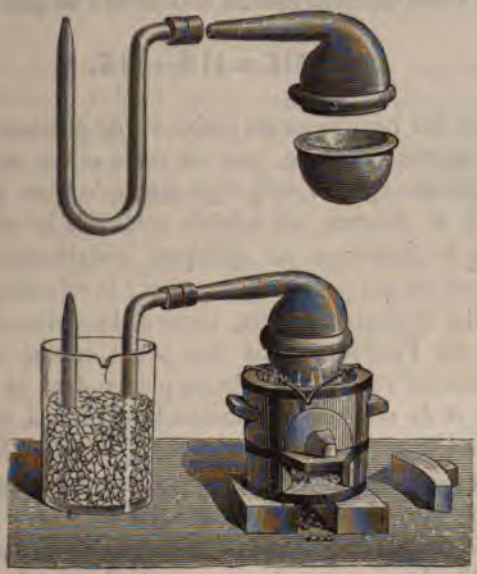


Fig. 1. — Préparation de l'acide fluorhydrique.

et dans laquelle le col de la cornue s'enfonce de quelques millimètres. Pour obtenir cet acide très concentré, on ajuste au col de la cornue un tube en U en plomb, entouré d'un mélange réfrigérant (fig. 1).

La température maximum ne doit pas dépasser 300°, afin d'éviter la distillation de l'acide sulfurique.

D'après M. Fremy[1], l'acide fluorhydrique ainsi préparé contient toujours de l'eau, de l'acide sulfurique, de l'acide sulfureux et de l'acide hydrofluosilicique; il est de plus laiteux et exhale l'odeur d'acide sulfhydrique.

La cryolithe, ou fluorure double d'aluminium et de sodium, traitée par l'acide sulfurique monohydraté, fournit un produit plus pur; mais l'emploi de ce minéral offre un inconvénient d'un autre genre : la masse se boursoufle et tend à déborder.

La cornue en plomb peut être remplacée par un vase cylindrique en fer, à parois épaisses, muni d'un couvercle auquel s'ajuste un tube en plomb.

1. *Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. XLVII, p. 6.

Pour obtenir l'acide fluorhydrique complètement exempt d'eau, Louyet traitait le produit très concentré, obtenu dans l'expérience précédente, par de l'acide phosphorique anhydre. Le procédé le plus convenable est celui de M. Fremy, fondé sur la décomposition pyrogénée du fluorhydrate de fluorure de potassium, $FlH . FlK$. Ce sel, fortement chauffé, se dédouble en acide fluorhydrique et en fluorure de potassium :

$$FlH . FlK = FlH + FlK.$$

On commence par neutraliser du carbonate de potasse avec de l'acide fluorhydrique aqueux ordinaire, puis on verse sur ce sel une quantité d'acide fluorhydrique égale à celle déjà employée dans sa préparation. Le fluorhydrate de fluorure peu soluble cristallise immédiatement; on le purifie et on le débarrasse par quelques cristallisations de l'hydrofluosilicate de potasse qui peut l'accompagner; le sel est ensuite exprimé entre des doubles de papier à filtrer, séché d'abord dans le vide, puis à l'étuve; enfin on l'introduit dans une petite cornue en platine qui communique avec un récipient en platine plongé dans un mélange réfrigérant de glace et de sel. Avant de mettre le col de la cornue en communication avec le récipient, on a soin de chauffer fortement, afin de chasser les dernières traces d'humidité; on ne recueille le produit que lorsqu'une partie du sel est déjà décomposée.

M. Fremy obtient encore l'acide anhydre en décomposant le fluorure de plomb par l'hydrogène pur et sec, sous l'influence de la chaleur.

Gore (*Chem. News*, 1869, p. 74; *Bulletin de la Soc. chim.*, t. XII, p. 229) a également préparé l'acide anhydre par la décomposition du fluorhydrate de fluorure de potassium; l'acide était condensé au moyen d'un réfrigérant de Liebig en platine, entouré d'un mélange frigorifique et communiquant avec un récipient en platine également refroidi. Ce récipient est muni d'un tube abducteur en métal, destiné à éviter les augmentations de pression.

Les indications données par M. Fremy et par M. Gore diffèrent sur quelques points, en ce qui touche les propriétés de l'acide anhydre. D'après Fremy, l'acide anhydre serait gazeux à la température ordinaire, condensable au moyen d'un mélange de glace et de sel, et susceptible de corroder le verre, même en l'absence de l'eau. Selon Gore, l'acide pur et sec est liquide à $+15°$; il bout à $+19°,4$ et ne se solidifie pas vers $-35°$; sa densité est 0,9879 à 12°,5. Ce liquide est incolore, mobile; il agit énergiquement sur l'eau en produisant le bruit d'un fer rouge; ses vapeurs condensent l'humidité de l'air en donnant d'épaisses fumées blanches; il n'attaque le verre et la silice qu'avec le concours d'un peu d'eau. Ces caractères ne s'éloignent pas beaucoup de ceux de

l'acide fluorhydrique moins pur et légèrement hydraté obtenu en décomposant le fluorure de calcium sec en poudre par un excès d'acide sulfurique monohydraté. Il se condense, dans ce cas, dans le récipient, un liquide incolore, très acide, d'une odeur forte et piquante, d'une saveur brûlante, insupportable, très corrosif, bouillant entre 15° et 30°, répandant d'épaisses fumées à l'air, d'une densité égale à 1,06, et incongelable à — 40°.

L'acide fluorhydrique étendu du commerce est très impur. Pour le purifier, on le traite d'abord par un courant d'hydrogène sulfuré; on neutralise l'acide sulfurique et l'acide fluosilicique qu'il contient par du carbonate de potasse; on sature l'excès d'hydrogène sulfuré par du carbonate d'argent; enfin on décante et l'on distille le liquide dans une cornue en plomb, munie d'un réfrigérant en platine (Gore).

L'acide fluorhydrique liquide ou en vapeurs, ainsi que ses solutions aqueuses concentrées, sont d'un maniement dangereux. Il produit sur la peau des escarres et des ulcères, qui occasionnent de violentes douleurs et dont la guérison est très longue. Il est imprudent de laisser les doigts exposés pendant trop longtemps aux vapeurs d'acide fluorhydrique. M. Kessler propose comme antidote des lotions d'acétate d'ammoniaque et même d'ammoniaque caustique.

Lorsqu'on chauffe dans un vase ouvert de l'acide fluorhydrique très concentré ou étendu d'eau, il change de composition jusqu'à ce que le résidu contienne 36 à 38 pour 100 d'acide réel. Dans le premier cas, il se dégage de l'acide; dans le second, c'est l'eau qui s'échappe en premier lieu. Evaporé à la température ordinaire, au-dessus d'un vase contenant de la chaux vive, sous une cloche, il atteint une limite de concentration un peu différente et correspondant à 32,5 pour 100 d'acide. Ces résultats, signalés par Roscoe (*Chem. Soc. quart. Journal*, t. XIII, p. 146), sont dans une certaine mesure contraires à l'opinion de Bineau, d'après lequel il existerait un hydrate de formule [Fl H . 2 H² O] ou Fl H . 4 HO contenant 35,7 pour 100 d'acide; mais ils ne démontrent pas péremptoirement qu'un pareil composé n'existe pas. Il semble, au contraire, que c'est une limite vers laquelle on tend, soit à chaud, soit à froid, toutes les fois que l'on concentre ou que l'on dilue l'acide primitif.

Le caractère chimique le plus intéressant de l'acide fluorhydrique, celui qui le distingue nettement de tous les autres acides, est son action sur l'acide silicique et les composés siliceux, tels que le verre.

On n'est pas tout à fait d'accord sur le point suivant : l'acide fluorhydrique *anhydre* et *tout à fait exempt d'eau* exerce-t-il ou non une action sur le verre? D'après les anciennes expériences de Longet et celles beaucoup plus récentes de M. Gore, la présence d'un peu d'eau serait indispensable pour que l'attaque du verre ait lieu; l'acide an-

hydre obtenu par la calcination du fluorhydrate de fluorure de potassium serait sans action sur le verre. Selon M. Fremy, au contraire, il corroderait le verre. Il y a là une question à éclaircir par de nouvelles recherches. Quoi qu'il en soit, l'acide hydraté agit sur la silice et les silicates avec beaucoup d'énergie. Thomsen a fait (*Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, t. III, p. 595) d'intéressantes observations sur les phénomènes thermiques accompagnant la dissolution de la silice dans l'acide fluorhydrique aqueux.

L'action de l'acide fluorhydrique sur la silice, en présence de l'eau, est accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable. La production de l'acide hydrofluosilicique, par la réaction de 1 molécule d'acide silicique sur 6 molécules d'acide fluorhydrique,

$$[SiO^2 + 6FlH = SiFl^4 . 2FlH + 2H^2O]$$
$$SiO^2 + 3FlH = SiFl^2 . FlH + 2HO,$$

développe 32 700 calories ; mais le dégagement de chaleur croît proportionnellement à la dose d'acide fluorhydrique jusqu'à 8 molécules de ce dernier, et la réaction n'est terminée qu'avec 10 molécules.

Avec le système $SiO^2Aq + \alpha FlHAq$, on a trouvé, suivant les valeurs de α, pour :

$\alpha = 2$.	11 200	calories.
$\alpha = 2,5$.	13 800	—
$\alpha = 5$.	28 100	—
$\alpha = 6$.	32 700	—
$\alpha = 7,5$.	42 900	—
$\alpha = 8$.	44 900	—
$\alpha = 10$.	49 300	—
$\alpha = 12$.	49 200	—

Le maximum de chaleur (49 300 calories) que donne 1 molécule de silice attaquée par l'acide fluorhydrique est environ trois fois plus grand que la chaleur dégagée pendant l'action de l'acide fluorhydrique sur 1 molécule de soude.

Jusqu'à 8 molécules d'acide fluorhydrique, on a 5600 calories dégagées pour chaque molécule d'acide[1].

1. Thomsen compare l'action de l'acide fluorhydrique sur la silice à celle d'un acide sur une base. Si l'acide est monobasique, la chaleur dégagée est proportionnelle à la dose d'acide jusqu'à une, deux ou trois molécules, suivant que la base est mono, bi ou trivalente.

Les phénomènes thermiques offerts par l'acide fluorhydrique agissant sur l'hydrate de silice $Si(OH)^4$ rentreront dans cette règle si l'on représente cet acide par la formule $Fl^2H . H$. On a dans ce cas l'équation

$$[Si(OH)^4 + 4(Fl^2H . H) = Si(Fl^2H)^4 + 4H^2O],$$

Le composé normal $Si(Fl^2H)^4$, peu stable, se dédoublerait en

$$[SiFl^4 . 2FlH + 2FlH].$$

Acide hydrofluosilicique.

Cette réaction serait comparable à celle de l'hydrogène sulfuré sur l'hydrate de baryte :

$$[Ba(OH)^2 + (SH . H)^2 = Ba(SH)^2 + (H . OH)^2].$$

L'électrolyse de l'acide fluorhydrique anhydre ne fournit pas d'oxygène; en employant comme électrode positive du charbon de cornue, du palladium, du platine ou de l'or, on constate que le charbon est rapidement désagrégé et que les métaux sont dissous sans dégagement de gaz. En présence d'un peu d'eau, on perçoit une odeur prononcée d'ozone. Lorsqu'on fait passer un courant électrique très énergique à travers une solution concentrée d'acide fluorhydrique, il se dégage de l'hydrogène et de l'oxygène; en même temps le liquide se concentre.

L'acide fluorhydrique anhydre est sans action sur les métalloïdes et sur les métaux précieux; entre 0° et 20°, il est également inactif vis-à-vis des métaux ordinaires.

Les oxydes s'y dissolvent avec dégagement de chaleur; les peroxydes ne sont pas attaqués. Les nitrates de plomb, de potasse, de baryte, réagissent, tandis que les autres nitrates restent intacts. Il agit sur les chlorures de phosphore, de titane, d'antimoine, sur les chlorures alcalins et alcalino-terreux, tandis qu'il est inerte vis-à-vis d'autres chlorures; il en est de même des bromures.

Les chlorates sont décomposés avec mise en liberté d'acide chlorique, le bromate de potasse avec dégagement de brome; les iodures alcalins donnent de l'iode libre. L'acide fluorhydrique anhydre dissout le fluosilicate de potasse avec effervescence.

Parmi les sulfures, les sulfures alcalins et alcalino-terreux sont seuls attaqués avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Les bichromates alcalins se dissolvent avec énergie; il se forme un liquide rouge (fluorure de chrome). Le cyanure de potassium donne de l'acide cyanhydrique.

L'acide fluorhydrique anhydre charbonne un grand nombre de matières organiques; avec l'essence de térébenthine, il donne un liquide rouge dont la formation est accompagnée d'une réaction explosive. La paraffine et la gutta-percha résistent à l'action de l'acide fluorhydrique aqueux; aussi se sert-on de vases en gutta-percha pour le transport et l'emmagasinage de ce produit; M. Kessler a également proposé l'emploi de vases en verre enduits de paraffine.

La seule application de l'acide fluorhydrique dérive de son action corrosive sur le verre, la silice et les silicates en général. Employé à l'état de vapeur, il attaque le verre et produit des empreintes mates; en solution étendue, il donne une gravure polie et transparente.

Le procédé usité consiste à réserver les parties qui ne doivent pas être entamées au moyen d'un enduit en cire, en paraffine ou en vernis (solution de 4 parties de cire jaune dans 1 partie de térébenthine ordinaire). Après avoir gratté la réserve avec une pointe pour former le dessin et mis ainsi à nu la surface du verre, on expose l'objet aux vapeurs d'acide se dégageant d'un mélange d'acide sulfurique et de spath fluor en poudre

légèrement chauffé, ou bien on arrose la surface avec une dissolution étendue d'acide fluorhydrique.

M. Kessler a donné à la gravure sur verre par l'acide fluorhydrique un développement considérable, en l'appliquant à la production de dessins qu'on ne pouvait réaliser autrefois que par le travail de la meule. On imprime par décalque une encre réserve composée de bitume, d'essence de térébenthine et de stéarine; puis, après dessiccation, on plonge l'objet dans l'acide fluorhydrique en solution (*Répertoire de Chimie appliquée*, t. V, p. 226).

L'acide fluorhydrique étendu donne, comme nous l'avons dit, une gravure polie; en employant les fluorhydrates de fluorures alcalins, et notamment le fluorhydrate d'ammoniaque, mélangés à des acides, on obtient de très belles gravures mates.

Déjà Berzélius avait indiqué le dernier sel comme le meilleur agent de gravure. Le mat est, dans ce cas, dû à la formation de fluosilicates alcalins peu solubles qui, s'attachant au verre sous forme de petits cristaux grenus, font l'office de réserve en pointillé et créent des inégalités nombreuses. L'acide ajouté sert à rendre le dépôt cristallin et adhérent.

On doit aussi à M. Kessler une encre presque inodore avec laquelle on écrit couramment sur verre avec toute espèce de plume; elle est formée d'un mélange de fluorhydrate d'ammoniaque, d'acide fluorhydrique, d'acide acétique et de sulfate de baryte; ce dernier corps joue le rôle d'épaississant. L'acide fluorhydrique sert encore dans les analyses pour attaquer les silicates, surtout lorsqu'on veut rechercher et doser les alcalis.

Le diagnostic de l'acide fluorhydrique et des fluorures est essentiellement fondé sur l'attaque du verre et de la silice.

La matière que l'on suppose contenir de l'acide fluorhydrique ou un fluorure est placée au fond d'un petit creuset en platine et additionnée d'un excès d'acide sulfurique; on recouvre le creuset avec une plaque de verre enduite de cire et gravée avec une pointe mousse, et l'on chauffe doucement pour ne pas fondre la cire. Au bout de quelque temps d'exposition aux vapeurs, la plaque nettoyée à l'alcool présentera des traits visibles immédiatement, ou devenant apparents sous l'influence de l'haleine, s'il y avait un composé fluoré dans l'objet analysé. Les vapeurs d'acide sulfurique pouvant corroder certains verres, M. Niklès préfère l'usage de plaques de cristal de roche lorsqu'il s'agit de rechercher des traces de fluorures. Il a su établir ainsi la grande diffusion de ces corps dans la nature. Si la substance contient, en même temps qu'un fluorure, de la silice ou un silicate, il peut se faire que tout le fluor échappe sous forme de fluorure de silicium, gaz incolore, fumant à l'air, mais

sans action sur le verre. On reconnaît facilement le fluorure de silicium à la propriété qu'il a de se condenser sur une surface humide, avec production d'un dépôt blanc opaque de silice.

L'acide fluorhydrique se dose soit par différence, soit sous forme de fluorure de calcium précipité. A cet effet, l'acide est saturé par un léger excès de carbonate de soude; la solution est précipitée par le nitrate de chaux. Le précipité lavé est traité par l'acide acétique pour dissoudre le carbonate de chaux; on évapore au bain-marie; on lave à l'eau pour enlever l'acétate de chaux, et l'on recueille le fluorure de calcium insoluble sur un filtre.

A. Franck propose de doser l'acide fluorhydrique sous la forme de fluorure de silicium.

La composition de l'acide fluorhydrique ne peut être établie qu'indirectement.

En donnant *a priori* aux fluorures alcalins et au fluorure d'argent la formule FlM, celle de l'acide fluorhydrique ne peut être que FlH. En effet, l'acide sulfurique convertit le fluorure de potassium en sulfate de potasse et en acide fluorhydrique; ce qui exige l'équation

$$[S\theta^4H^2 + 2FlK = S\theta^4K^2 + 2FlH]$$
$$SO^3HO + FlK = SO^3KO + FlH.$$

Inversement l'acide fluorhydrique et l'oxyde d'argent donnent de l'eau et du fluorure d'argent; ce qui exige l'équation

$$[2FlH + Ag^2\theta = 2FlAg + H^2\theta]$$
$$FlH + AgO = FlAg + HO.$$

Il ne reste donc de doute que sur le mode de condensation des éléments. L'expérience suivante démontre que le gaz fluorhydrique contient la moitié de son volume d'hydrogène. En effet, quand on chauffe du fluorure d'argent en excès avec de l'hydrogène, le volume du gaz est doublé; il est donc très probable que, de même que l'acide chlorhydrique, le gaz fluorhydrique renferme volumes égaux d'hydrogène et de fluor unis sans condensation.

Acide chlorhydrique. — $ClH = 36,5 = 2$ volumes.

L'acide chlorhydrique aqueux était connu des alchimistes sous le nom d'*esprit de sel*. Basile Valentin au quinzième siècle et Libavius au seizième sont les premiers auteurs qui en parlent avec une clarté relative. Les Arabes, et notamment Geber, *savaient* préparer l'eau régale (mélange d'*acide nitrique et d'acide chlorhydrique*) par l'action de l'acide

nitrique sur le sel marin. L'acide chlorhydrique gazeux, entrevu en premier lieu par Cavendish, fut étudié et recueilli sur le mercure par Priestley (*Observations on different kinds of air*, 1772). On lui donnait autrefois les noms d'*acide marin*, d'*acide muriatique*. De Lavoisier à Gay-Lussac et Davy, le gaz chlorhydrique fut considéré comme un acide oxygéné hydraté, dérivant d'un radical inconnu, le *muriaticum*. Uni à l'oxygène, le muriaticum formait l'acide muriatique anhydre non isolé, qui par sa combinaison avec l'eau donnait le gaz chlorhydrique. Ce dernier possédait donc, dans les idées de Lavoisier et de Berthollet, la même constitution que l'acide sulfurique ou l'acide azotique hydratés.

L'acide chlorhydrique se produit directement par l'union de ses éléments constituants, chlore et hydrogène, à volumes égaux et sans condensation. La combinaison est provoquée à froid par la lumière ou par une élévation de température.

Dans l'obscurité complète, un mélange des deux gaz se conserve indéfiniment sans réaction; à la lumière diffuse, la production du gaz chlorhydrique a lieu lentement et sans explosion; à la lumière directe du soleil, d'une lampe électrique, d'une lampe de magnésium ou de Drummond, la combinaison s'effectue brusquement, avec dégagement de chaleur et de lumière et explosion du récipient; la flamme blanche que donne un mélange de bioxyde d'azote et de vapeurs de sulfure de carbone agit également pour déterminer la synthèse immédiate de l'acide chlorhydrique. Nous avons indiqué (tome I, p. 298) les particularités du phénomène de combinaison sous l'influence de la lumière. Un corps en ignition, l'étincelle électrique, déterminent aussi l'inflammation d'un mélange de chlore et d'hydrogène. La chaleur de formation du gaz chlorhydrique pour une molécule HCl est égale à $+ 22\,000$ (Thomsen).

Le gaz chlorhydrique que nous manions dans nos laboratoires s'obtient généralement par une tout autre voie. Il est le résultat de l'action de l'acide sulfurique monohydraté sur le sel marin. A froid ou à une température peu élevée, il tend à se former du bisulfate de soude

$$[SO^4H^2 + ClNa = SO^4HNa + ClH]$$
$$2(SO^3HO) + ClNa = SO^3NaO\,.\,SO^3HO + ClH.$$

Ce dernier corps réagit à chaud sur une seconde portion de sel marin, en dégageant une nouvelle dose d'acide chlorhydrique et en passant à l'état de sulfate neutre. Dans ce cas, la réaction finale et totale peut se formuler par l'équation

$$[SO^4H^2 + 2ClNa = SO^4Na^2 + 2ClH]$$
$$SO^3HO + ClNa = SO^3NaO + ClH,$$

qui résume les conditions les plus économiques de la préparation.

S'agit-il de recueillir le gaz pur, on fera exclusivement usage de la cuve à mercure. En effet, l'eau dissout des proportions d'acide telles, qu'il est impossible de songer à se servir de ce liquide comme moyen d'occlusion. Dans un ballon qui ne doit pas être trop grand, on introduit des fragments de sel marin préalablement fondu et coulé en plaques, de la grosseur d'un pois environ; on ajoute une quantité proportionnelle d'acide sulfurique concentré (1,2 partie pour 1 partie de sel) et même un excès. L'emploi du sel marin fondu en fragments a pour but d'éviter la mousse et le débordement de la matière, qui se produisent toujours si l'on fait usage de sel en poudre ou en cristaux.

Après avoir adapté au ballon un tube abducteur courbé trois fois que l'on fait plonger dans la cuve à mercure, on chauffe légèrement le ballon et l'on recueille le gaz dans des éprouvettes sèches, lorsque l'air du ballon a été complètement expulsé. Il est facile de s'assurer qu'il en est ainsi, en recevant le gaz dans un tube et en constatant qu'il est complètement absorbé par l'eau.

On peut aussi se contenter de chauffer dans le même appareil une dissolution très concentrée et saturée à froid d'acide chlorhydrique dans l'eau; mais il convient alors de dessécher le gaz en introduisant des fragments de chlorure de calcium dans les éprouvettes.

Ainsi obtenu, le gaz chlorhydrique est incolore, fumant à l'air, d'une odeur et d'une saveur acides et fortement piquantes, d'une densité égale à 1,27. Il se liquéfie à 0° sous une pression de 26,2 atmosphères, à + 4°,4 sous une pression de 30,7 atmosphères et à + 10° sous une pression de 40 atmosphères. On n'a pas encore pu le solidifier. L'acide chlorhydrique liquéfié est incolore, mobile, d'une densité égale à 1,27 : il conduit mal l'électricité.

La grande solubilité du gaz chlorhydrique dans l'eau (celle-ci en dissout environ 500 fois son volume à 0°) permet de préparer facilement des dissolutions contenant 36 pour 100 de leur poids d'acide sec. C'est sous cette forme beaucoup plus commode que l'on manie généralement l'acide chlorhydrique. La dissolution d'acide chlorhydrique constitue un produit commercial dont la préparation se fait industriellement sur une grande échelle et comme conséquence forcée de celle du sulfate de soude artificiel résultant de l'action de l'acide sulfurique sur le sel marin. Les fabricants de sulfate de soude sont tenus de condenser le gaz chlorhydrique qui se dégage en abondance, et dont la dispersion dans l'atmosphère aurait de graves inconvénients. De là des masses considérables de solutions chlorhydriques concentrées, que l'on utilise de différentes manières.

Dans *les laboratoires, on ne prépare l'acide* chlorhydrique aqueux

qu'en vue d'avoir un produit pur et exempt des matières étrangères qui accompagnent toujours celui du commerce.

La préparation en petit (échelle de laboratoire) de l'acide chlorhydrique aqueux pur se fait soit en décomposant le sel marin par l'acide sulfurique, soit en purifiant l'acide commercial.

Dans le premier cas, on fera usage d'acide sulfurique exempt d'arsenic et d'acide sulfureux. On trouve dans le commerce de l'acide sulfurique préparé avec le soufre, qui convient à cet emploi. L'appareil (fig. 2) se compose d'un grand ballon de 2 à 3 litres de capacité au moins, muni d'un bouchon percé de deux trous portant d'une part un tube de sûreté en S, et d'autre part un tube à deux angles droits communiquant avec un flacon laveur à trois tubulures A contenant de l'eau jusqu'au

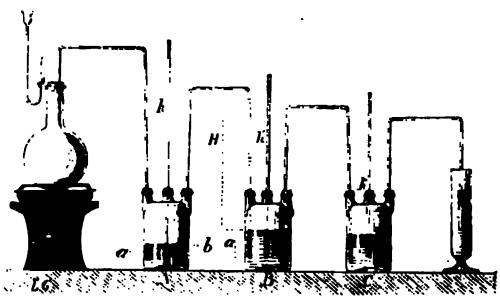


Fig. 2. — Préparation de la solution d'acide chlorhydrique

niveau *ab*. Ce dernier est lui-même relié à une série de flacons de Woolf B, C, à moitié remplis d'eau et refroidis par immersion dans de l'eau ; les tubes adducteurs qui amènent le gaz n'ont pas besoin de plonger de plus de 1 centimètre, la solution chlorhydrique étant plus dense que l'eau et l'absorption se faisant avec une grande facilité. Il convient d'éviter le contact des bouchons en liège avec la solution concentrée, car elle brunirait par suite de la présence de matières organiques; le mieux est de faire plonger le tube adducteur du flacon laveur dans l'eau d'un seul flacon plus grand, à une seule tubulure à l'émeri, flacon que l'on remplace lorsque le liquide est saturé.

On introduit dans le ballon du sel marin cristallisé que l'on noie dans de l'acide chlorhydrique concentré et exempt d'arsenic, et l'on fait arriver l'acide sulfurique peu à peu au moyen du tube de sûreté en chauffant légèrement. Dans ces conditions, la masse ne se boursoufle pas.

Le même appareil peut servir à la distillation de l'acide du commerce. On introduit la solution concentrée dans le ballon et l'on chauffe celui-ci de manière à expulser tout le gaz qu'elle peut fournir avant de bouillir et de distiller, ce qui arrive lorsque l'eau et l'acide chlorhydrique s'y

trouvent environ dans les rapports de HCl à ($8H^2O$) ou 16HO. La perte d'acide chlorhydrique peut être annulée en laissant arriver, comme l'ont proposé Orlovsky et Hofmann, de l'acide sulfurique concentré sous la forme d'un courant lent, dans de l'acide chlorhydrique du commerce. Un flacon à trois tubulures C est rempli au tiers d'acide chlorhydrique concentré; on fait couler, au moyen d'un entonnoir à robinet D, de l'acide sulfurique d'une densité égale à 1,848 (5 volumes pour 2,5 d'acide chlorhydrique). Celui-ci, en s'emparant de l'eau, détermine le dégagement du gaz chlorhydrique, qu'on lave et qu'on recueille dans l'eau distillée, ou dans une éprouvette A sur le mercure, après l'avoir

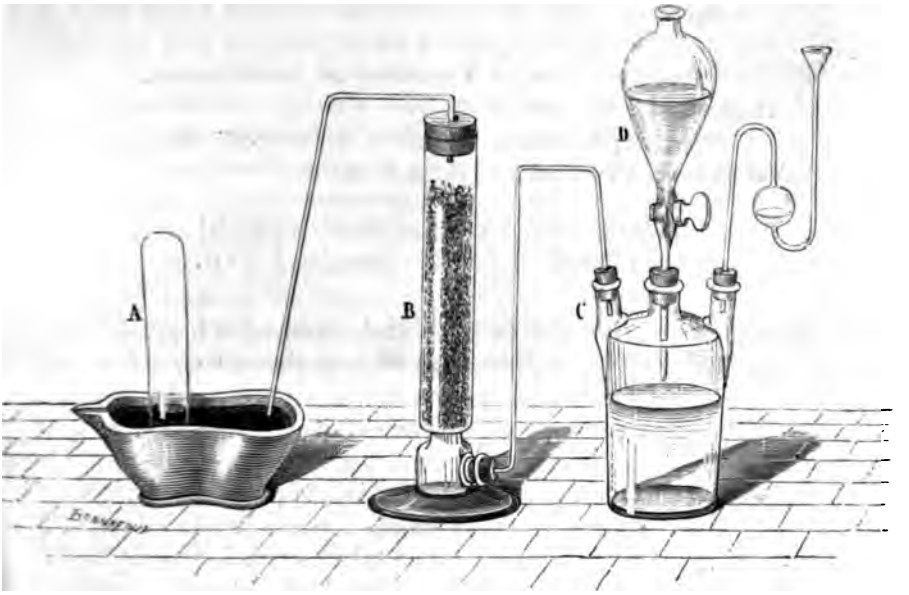


Fig. 3. — Préparation du gaz chlorhydrique par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide chlorhydrique du commerce.

desséché en B, comme le montre la figure 3; le tube en S sert de tube de sûreté. Le dégagement s'arrête lorsque l'acide sulfurique atteint la densité de 1,566; il retient alors 0,32 pour 100 d'acide chlorhydrique; on peut le concentrer à nouveau ou le faire servir tel quel à la préparation du sulfate de soude. Ce procédé est susceptible d'être appliqué à la préparation industrielle de l'acide chlorhydrique pur. 100 kilogr. d'acide sulfurique à 1,848 de densité donnent 40 kilogr. d'acide chlorhydrique d'une densité de 1,181, qui coûte environ 2 fr. 50 de plus que l'acide ordinaire.

Les procédés précédents ne réussissent que si les produits employés sont exempts *d'arsenic.*

L'arsenic se rencontre en quantités plus ou moins grandes dans l'acide sulfurique du commerce, et par conséquent aussi dans l'acide chlorhydrique que l'on prépare par son intermédiaire, depuis que le soufre a été remplacé par les pyrites dans la fabrication de l'acide sulfurique. Il existe, dans l'acide chlorhydrique concentré, exclusivement sous forme de trichlorure d'arsenic $AsCl^3$. C'est du reste la forme à laquelle sont ramenés les acides arsénieux et arsenique en présence de l'acide chlorhydrique concentré.

Le chlorure d'arsenic étant volatil, la seule distillation est impuissante à le séparer.

D'après Houzeau, l'acide du commerce en contient à peu près $0^{gr},1$ par kilogramme. Filhol et Dupasquier avaient indiqué des doses beaucoup plus fortes, variant de 2 à 9 grammes par kilogramme.

M. Houzeau se débarrasse du chlorure d'arsenic en le transformant en acide arsenique par l'action du chlore, en présence de l'eau, et en distillant en contact avec un petit excès de chlore :

$$[2AsCl^3 + Cl^4 + 5H^2O = As^2O^5 + 10ClH]$$
$$2AsCl^3 + Cl^4 + 10HO = 2AsO^5 + 10ClH.$$

Dans une fiole à fond plat de 4 à 5 litres, on introduit 3 litres d'acide du commerce arsénifère, additionné de $0^{gr},1$ de chlorate de potasse par litre, et l'on chauffe pour expulser le gaz chlorhydrique, que l'on fait passer à travers une colonne verticale remplie de tournure de cuivre, en vue d'absorber l'excès de chlore. Cette colonne, formant la première branche du tube adducteur, se trouve en grande partie immergée dans le col de la fiole et par conséquent chauffée, ce qui facilite l'absorption du chlore. On alimente, au moyen d'un tube de sûreté, avec de l'acide chlorhydrique mélangé à 1/1000 de son poids de chlorate de potasse, afin de maintenir une atmosphère légèrement chargée de chlore, et l'on s'arrange de façon que la quantité d'acide ajoutée soit un peu plus forte que celle qui passe à la distillation.

Un autre mode de purification, proposé par M. Bettendorff, est fondé sur l'action du sel d'étain. Si à de l'acide chlorhydrique arsénifère concentré on ajoute une solution chlorhydrique de chlorure stanneux, *tout* l'arsenic se trouve précipité au bout de quelques minutes. Le précipité renferme 96 à 98,5 pour 100 d'arsenic mélangé à un peu d'étain. Avec un acide d'une densité égale à 1,125, la séparation est complète; si la densité s'abaisse à 1,115, elle devient partielle, et pour une densité moindre elle est nulle. La réaction n'a donc lieu qu'entre le sel d'étain et le chlorure d'arsenic, qui existe seul dans la liqueur tant que la densité ne descend pas au-dessous de 1,125, mais qui se trouve mélangé à

des proportions d'autant plus grandes d'acide arsénieux que l'acide chlorhydrique est plus étendu. Après vingt-quatre heures de repos, on décante et on distille, en recueillant à part le premier dixième qui est coloré. Zettnow additionne l'acide brut de 1,16 de densité d'un peu d'eau de chlore ou de chlorure de chaux pour oxyder l'acide sulfureux, puis il agite avec 50 grammes de sel d'étain pour 10 à 12 kilogrammes d'acide. Après vingt-quatre heures de repos à 35° ou trois à quatre jours à la température ordinaire, on décante et on distille en ajoutant du sel marin et du sable, afin de régulariser l'ébullition. Les procédés de Bettendorff et de Zettnow fournissent de l'acide chlorhydrique exempt d'arsenic, si l'on a bien décanté ou filtré sur de l'amiante ; mais il passe toujours du sel d'étain à la distillation. Hager propose d'étendre d'eau de manière à ramener la densité à 1,13, d'ajouter un peu de bioxyde de manganèse pour oxyder l'acide sulfureux s'il y en a. On immerge ensuite dans le liquide des lames de cuivre bien décapées, qu'on laisse séjourner vingt-quatre à trente heures, pour les retirer ou les nettoyer avec du sable; après quoi on les remet encore vingt-quatre heures. Tout l'arsenic et le thallium se déposent, le chlore est absorbé et le perchlorure de fer est ramené à l'état de protochlorure non volatil. On distille le liquide sur un peu de tournure de cuivre.

Ou bien encore, on étend à 1,13 ou 1,14 de densité, on sature d'hydrogène sulfuré; après vingt-quatre heures, on filtre sur un papier double et on distille, en recueillant à part les premières portions souillées d'hydrogène sulfuré et en rejetant les dernières parties, qui sont ferrugineuses (Diez).

Engel ajoute 4 à 5 grammes d'hypophosphite de potasse par litre d'acide. L'arsenic réduit se précipite et le chlore se trouve éliminé; on décante et on distille.

Si l'on fait bouillir 3 litres d'acide chlorhydrique arsénifère dans une fiole ouverte jusqu'à réduction à 2 litres, le résidu affaibli est exempt d'arsenic. Cette méthode rapide peut être utilisée dans certains cas.

Hargreaves et Robinson condensent l'acide chlorhydrique obtenu industriellement en le faisant passer à travers des tours remplies de coke mouillé, puis dans une série de tubes contournés. Avant d'arriver dans la tour, le gaz est mélangé à de l'hydrogène sulfuré qui le débarrasse de chlorure d'arsenic et d'acide sulfureux,

La fabrication industrielle de l'acide chlorhydrique a pour base la réaction entre l'acide sulfurique et le sel marin, et pour but immédiat l'obtention du sulfate de soude; l'acide chlorhydrique est un produit secondaire. On met toujours en présence des quantités équivalentes des deux corps; il se forme d'abord du bisulfate de soude, et pour terminer l'opération on doit chauffer à une température assez élevée. Les dis-

positions des appareils où s'opère cette réaction varient avec l'im tance de la fabrication.

Pour une industrie restreinte et dans les localités où le verre bon marché, on emploie encore quelquefois des cornues en verr tées, disposées sur deux rangées dans un four et contenant le sel m l'acide sulfurique, au degré des chambres de plomb, y arrive au m d'un entonnoir à douille recourbée. Le col de chaque cornue est au col d'un ballon tubulé, placé en dehors du four et communi par sa tubulure avec l'appareil condensateur.

Sur une plus grande échelle, la réaction se fait dans des cyli horizontaux en fonte C de 1m,66 de longueur sur 0m,33 de dian

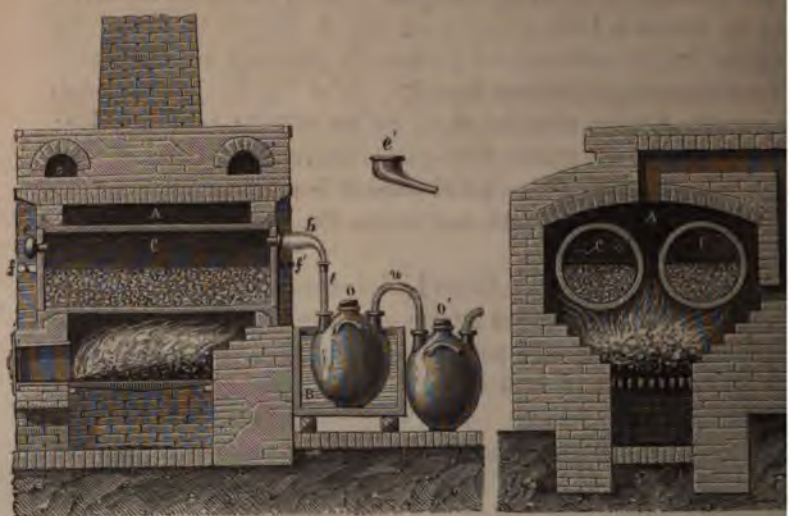


Fig. 4. — Préparation industrielle de l'acide chlorhydrique dans les cylindres.

pouvant recevoir 160 kilogrammes de sel marin et 150 kilogr d'acide sulfurique. Ces cylindres sont disposés par paires dans de A, dont on doit élever la température au rouge sombre par la f directe du foyer. Le cylindre générateur C communique par sa postérieure *f'* avec l'appareil condensateur O *u* O' au moyen de l'all et du tube *t* (fig. 4). En avant, il est fermé par un obturateur m en fonte, que l'on enlève pour faire le déchargement du sulfate de et le chargement de sel. La plaque étant appliquée et lutée avec d gile, on introduit l'acide sulfurique au moyen de l'entonnoir co engagé dans un orifice *e* que l'on ferme ensuite au moyen d'un b en grès.

En vue de diminuer la main-d'œuvre et d'agir sur des quantit fortes de matière, on fait usage de fours formés de deux portions

lement chaudes et communiquant entre elles. La portion centrale la plus éloignée des foyers se compose d'une cuvette en fonte A, ayant la forme d'une calotte hémisphérique surmontée d'une voûte et d'un tube d'échappement K. Le dessus de la cuvette communique par deux côtés opposés *q* et *r* avec les fours à réverbère E et F, chauffés directement par la flamme des foyers G, et dont la sole est formée en briques dures placées de champ et fortement serrées. La cuvette A peut être chauffée directe-

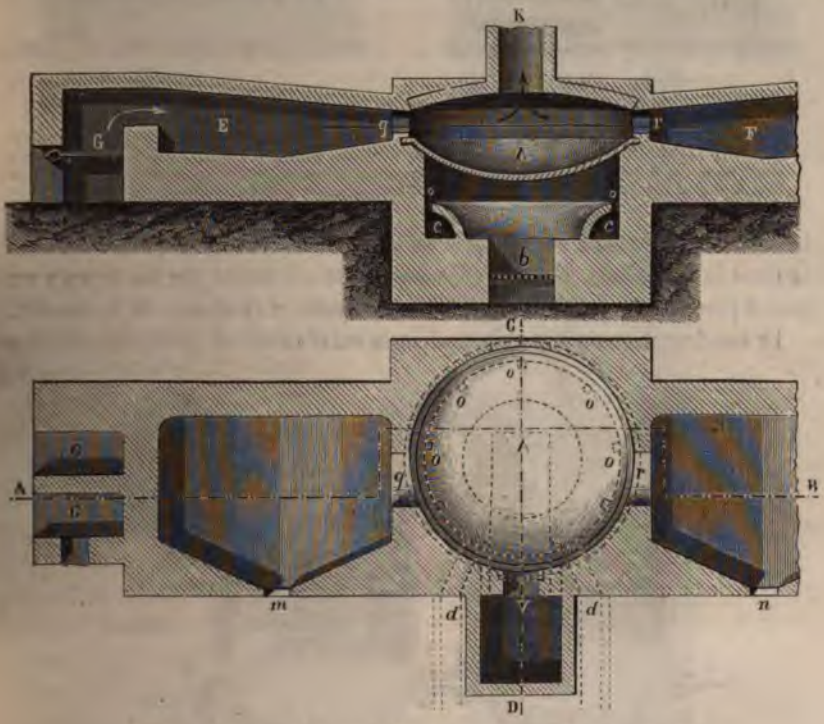


Fig. 5. — Fabrication de l'acide chlorhydrique dans les fours à réverbère.

ment par le foyer spécial *b*, dont les produits de combustion se rendent dans un conduit circulaire C en communication avec la cheminée. La réaction est commencée en A et poussée jusqu'à production de bisulfate. La matière pâteuse est ensuite amenée au moyen de pelles sur la sole des fours à réverbère E et F, où la température s'élève beaucoup plus et où la décomposition s'achève. Le gaz chlorhydrique formé dans les fours et dans la cuvette est entraîné par les produits de la combustion des foyers G et s'échappe avec eux par le tuyau K (fig. 5).

Le mélange avec l'air est une mauvaise condition pour la condensation de l'acide chlorhydrique. Afin d'obvier à cet inconvénient, on a renoncé

à faire pénétrer la flamme dans le four à réverbère, et l'on remplace ce dernier par un four à moufle (fig. 6 et 7).

La flamme du foyer A circule autour du moufle C, où s'opère la décomposition ultime, et qui est formé de dalles en briques compactes, à joints

Fig. 6 et 7. — Four à moufle pour la décomposition du sel marin et la production de l'acide chlorhydrique (coupe longitudinale et coupe transversale).

A, foyer. — C, moufle enveloppé par la flamme. — M, cuvette pour la première action de l'acide sulfurique sur le sel marin. — D, tuyau d'écoulement pour l'acide chlorhydrique se rendant de là aux condensateurs. — F et E, tuyaux pour le chargement. — A', A'', A''', chemin parcouru par les gaz de la combustion.

très serrés, puis sous la cuvette M où la réaction commence, et se rend de là dans la cheminée. L'acide chlorhydrique s'échappe par les tuyaux en grès D placés à la partie supérieure du moufle et au-dessus de la cuvette.

La condensation du gaz chlorhydrique est réalisée en le faisant circuler

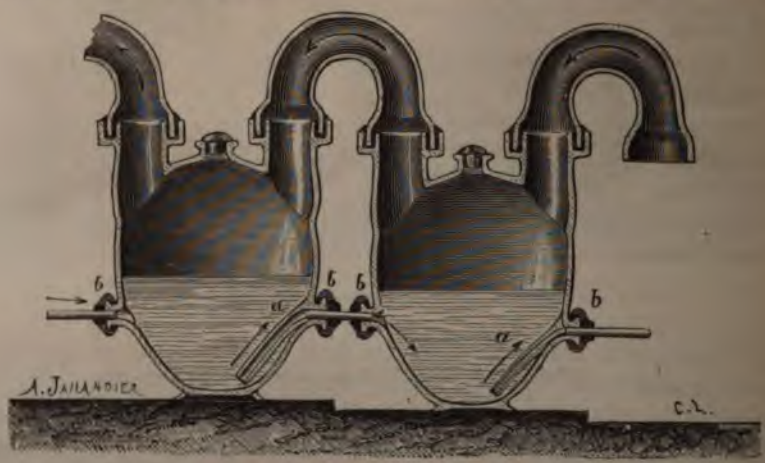


Fig. 8. — Appareil pour la condensation de l'acide chlorhydrique.

dans une longue série de bonbonnes, disposées en plusieurs rangées parallèles. Les bonbonnes communiquent par le haut au moyen de gros tubes destinés au parcours du gaz, et par la partie inférieure au moyen de tubulures réunies par des tubes plus étroits, servant à la circulation de l'eau ; celle-ci, cheminant en sens inverse, entre pure dans la dernière bonbonne de la série, pour sortir saturée de la première, c'est-à-dire de celle qui est la plus voisine des appareils (fig. 8).

Une autre méthode plus pratique dans la grande industrie a été inaugurée en Angleterre. Les gaz acides circulent de C en C, en sens inverse de l'eau amenée dans un grand état de division, par son écoulement sur des fragments de coke remplissant des tours carrées D de 10 à 40 mètres de hauteur sur 1^{m},5 à 2 mètres de côté. Ces tours sont construites avec des dalles inattaquables par l'acide (grès des Vosges, dalles siliceuses). Souvent on associe le système des bonbonnes à celui des tours (fig. 9).

Fig. 9. — Tours pour la condensation du gaz chlorhydrique.

Assez récemment M. Hargreaves a proposé de remplacer l'acide sulfurique dans la préparation du sulfate de soude et de l'acide chlorhydrique par un mélange d'acide sulfureux, d'air et de vapeur d'eau, agissant sur le sel marin chauffé vers 450° (rouge sombre). Plusieurs usines en Angleterre ont adopté cette méthode.

Propriétés chimiques. — L'acide chlorhydrique a longtemps passé pour indécomposable par la chaleur. Vu la facilité avec laquelle il se forme, on comprend qu'il ait fallu l'emploi des méthodes délicates imaginées par M. Deville pour mettre en évidence la présence des produits de sa dissociation. Nous avons vu que, grâce à l'artifice d'un tube chaud-froid couvert d'argent amalgamé et plongé dans une atmos-

phère de gaz chlorhydrique porté au rouge blanc, on a pu démontrer dans le gaz la mise en liberté de chlore et d'hydrogène. Le gaz chlorhydrique sec, soumis dans un tube sur le mercure pendant quatre fois vingt-quatre heures à l'action des étincelles d'induction, a donné lieu à la production de sous-chlorure de mercure (calomel) à la surface du mercure et à une diminution de volume jusqu'à une certaine limite.

On a trouvé :

Acide chlorhydrique.	Volume initial.	312
	Volume final	290
	Hydrogène.	13
	Quantité décomposée.	26 ou 8 pour 100.

La grande solubilité de l'acide chlorhydrique donne de l'intérêt aux rapports de ce corps avec l'eau. Roscoe et Dittmar ont étudié les lois de son absorption (*Quarterly Journ. of the Chem. Soc.*, juillet 1859). La méthode expérimentale consistait à saturer une certaine quantité d'eau dans un appareil à boules de poids et de capacité connues, avec du gaz pur, à une température et sous une pression données. Le tube était ensuite séché et pesé, et l'on déterminait par l'analyse la richesse de la solution en acide chlorhydrique.

La température restant constante à 0° et la pression variant de $0^{mm},05$ de mercure à $1^{mm},300$, les poids d'acide dissous dans 1 gramme d'eau n'ont varié que de $0^{gr},613$ à $0^{gr},895$.

La pression n'influe donc que très légèrement sur la solubilité du gaz chlorhydrique dans l'eau.

La pression étant maintenue la même (760 millimètres) et la température variant de 0° à 60°, les poids d'acide chlorhydrique dissous se sont abaissés assez régulièrement de $0^{gr},825$ à $0^{gr},561$; à 30° le poids calculé par une moyenne serait $0^{gr},693$; l'expérience a donné $0^{gr},673$.

Les lois d'absorption du gaz chlorhydrique diffèrent donc essentiellement de celles des gaz en général. Bineau avait expliqué cette anomalie par l'existence de deux hydrates définis : l'un ($ClH + 8H^2O$) obtenu par distillation, l'autre ($ClH + 6H^2O$) qui reste lorsqu'on abandonne longtemps le premier à l'air sec. Les expériences de Roscoe et Dittmar ont montré que la composition de ces hydrates change avec la pression et la température. En distillant de l'acide chlorhydrique aqueux sous une pression déterminée, on arrive toujours à un liquide final qui passe avec une composition et à une température fixes; mais, pour chaque pression, il existe une limite spéciale qui peut être différente de $ClH . 8H^2O$. De même, l'hydrate $ClH . 6H^2O$ s'obtient réellement à la température ordinaire, en faisant traverser l'hydrate $ClH . 8H^2O$ *par un courant* d'air sec; mais le départ d'eau n'est plus le même,

si l'on élève ou si l'on abaisse la température, et pour chaque degré de l'échelle thermométrique on arrive à une limite stable.

En comparant les résultats fournis par la distillation sous diverses pressions et par le passage d'un courant d'air à diverses températures, on trouve que le résultat est identique dans les expériences des deux séries pour lesquelles les températures sont égales. En d'autres termes, une pression P donnant lieu à une distillation à point fixe à t^0 fournira la même solution qu'un courant d'air sec passant à t^0 à travers de l'acide chlorhydrique aqueux.

Les points d'ébullition des acides à composition constante sont toujours de 9° au-dessus de ceux de l'eau sous les mêmes pressions.

D'après ces résultats, l'existence d'hydrates définis d'acide chlorhydrique n'est pas encore établie avec certitude. Voyons si les mesures calorimétriques sont de nature à donner la solution de la question.

Thomsen a déterminé les chaleurs spécifiques de systèmes formés d'acide chlorhydrique et d'eau rentrant dans la formule $ClH + \alpha H^2O$, pour des valeurs de α variant de 10 à 200. En multipliant le résultat par la masse $HCl . \alpha H^2O$, on a la chaleur de cette masse pour 1°. Cette chaleur a été toujours trouvée inférieure à celle de la masse d'eau contenue dans la dissolution.

Une solution d'acide chlorhydrique exige en général moins de chaleur pour le même résultat thermique que la quantité d'eau qu'elle renferme.

Ainsi pour $\alpha = 10$,

$C = 0{,}748$, $ClH . 10H^2O = M = 216{,}5$, $C . M = 162$, $10H^2O = 180$, la différence est -18;

pour $\alpha = 200$,

$C = 0{,}978$, $M = 3635$, $5C . M = 3557$, $200H^2O = 3600$, la différence est -43.

D'après Marignac, la chaleur moléculaire d'une solution d'acide chlorhydrique $ClH + \alpha H^2O$ ($\alpha > 200$) est donnée par la formule empirique $C = 18\alpha - 28{,}39 + \frac{140}{\alpha} - \frac{268}{\alpha^2}$, qui permet de calculer à très peu de chose près les résultats de Thomsen, sauf pour la valeur $n = 200$. Marignac a trouvé, pour $\alpha = 200$, $C = 0{,}9835$; $M = 3636{,}5$; $CM = 3576$. La différence entre CM et $200 \times 18 = -28$.

La solution d'une molécule (36,5) d'acide chlorhydrique dans un grand excès d'eau, 100 à 400 fois son poids, dégage 17 430 calories (Berthelot et Longuinine), 17 500 (Favre), 17 310 (Thomsen).

M. Berthelot a observé qu'en étendant d'un grand excès d'eau des solutions plus ou moins concentrées d'acide chlorhydrique, la quantité

de chaleur dégagée Q se représente par l'expression $Q = \frac{11,62}{\alpha}$, la solution initiale étant $HCl + \alpha H^2O$ et la température initiale étant de 15° environ.

C'est l'équation d'une hyperbole équilatère. Le tracé graphique ne s'écarte pas beaucoup de cette courbe jusqu'à $n = 8$ à 10 ; au delà il change un peu, et à partir de $15H^2O$ l'équation donne des valeurs trop fortes. La chaleur dégagée par la dilution est donc en raison inverse de la quantité d'eau déjà unie à l'acide chlorhydrique.

Les nombres fournis par la formule $Q = \frac{11,62}{\alpha}$ changent avec la température. On a la relation $Q_T - Q_t = U - V$, dans laquelle U est la chaleur absorbée par les composants du système pris séparément et avant la réaction, lorsqu'on les porte de t à T, et V la chaleur dégagée par les composés pris après la réaction, lorsqu'on les ramène de T à t. Dans le cas particulier de solutions plus ou moins diluées d'acide chlorhydrique, U et V sont donnés par les chaleurs spécifiques, que l'on peut calculer par la formule de Marignac. On trouve aussi que, lorsque le mélange se fait à des températures de plus en plus élevées, il y a accroissement des chaleurs dégagées.

Le volume moléculaire des solutions chlorhydriques $HCl . \alpha H^2O$ est exprimé par la formule $V = \alpha . 18 + \frac{10}{\alpha} + 18,2$. La différence entre le volume de la solution et celui $18 . \alpha$ de l'eau qu'elle renferme tend vers une valeur constante 18,2, à mesure que le liquide est plus étendu.

La contraction depuis les liqueurs les plus concentrées est égale à 3,6. Ce résultat peut s'interpréter en supposant que dans les liqueurs étendues le volume de l'hydracide liquide est égal à 18,2 pour le poids 36,5, tandis que dans les liqueurs les plus concentrées le volume de l'hydracide liquide serait égal à + 21,8 (Berthelot). Il est probable, comme le fait remarquer l'auteur, que la contraction porte sur les deux principes constitutifs.

En se fondant d'une part sur les résultats calorimétriques et d'un autre côté sur les expériences de Roscoe et Dittmar, dans lesquelles, la pression variant de $0^{mm},05$ à $2^{mm},50$, la composition du mélange invariable qui distille à température fixe, sous une pression donnée, change seulement de $HCl + 6,7H^2O$ à $9,3H^2O$, enfin en tenant compte des phénomènes de précipitations salines provoqués par l'acide chlorhydrique dissous, M. Berthelot a été amené à penser que l'ensemble des faits observés s'expliquerait si l'on admettait l'existence de au moins deux hydrates définis, dont l'un serait stable à la température ordinaire, tandis que l'autre, le moins hydraté, serait à l'état de dissociation partielle

et variable avec la température. Les solutions concentrées contiennent de l'hydracide anhydre en dissolution physique dans l'hydrate stable mélangé d'un peu d'hydrate dissociable. L'hydrate stable à la température ordinaire serait celui de Bineau, $ClH . 6H^2O$ [1]. L'opinion de M. Berthelot a reçu une confirmation par la découverte récente, faite par MM. Isidore Pierre et Puchot, d'un hydrate cristallisable dont la composition répond à la formule $ClH . 2H^2O$. Il prend naissance lorsqu'on dirige un courant de gaz chlorhydrique dans une solution concentrée et refroidie à — 25°. Les cristaux qui se forment ressemblent aux cristaux de soude et fondent à — 18°.

D'après M. Berthelot, un volume d'eau dissout à — 12° une quantité de gaz chlorhydrique égale ou supérieure à 560 volumes et 500 volumes à zéro. Ces chiffres représentent des valeurs minimum plutôt que des mesures absolues.

Les densités des solutions d'acide chlorhydrique ont été déterminées par Ure et par Kolb [2]. Les résultats de la table de Kolb se traduisent par une ligne droite en prenant les densités comme abscisses et les quantités d'acide pour 100 comme ordonnées, jusqu'à la densité 1,190

1. Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, (5), t. IV, p. 468; Marignac, *ibid.*, (4), t XXII, p 404; I. Pierre et Puchot, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 3 janvier 1876; Thomsen, *Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, t. III, p. 720.
2. *Bulletin de la Société chimique*, t. XVII, p. 280; *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 737.

TABLE DE KOLB.

Degré aréométrique.	Densité.	Acide chlorhydrique pour 100. à 6°.	à 12°.
1	1,007	1,4	1,5
2	1,014	2,7	2,9
3	1,022	4,2	4,5
4	1,029	5,5	5,8
5	1,036	6,9	7,3
6	1,044	8,4	8,9
7	1,052	9,9	10,4
8	1,060	11,4	12,0
9	1,067	12,7	13,4
10	1,075	14,2	15,0
11	1,083	15,7	16,5
12	1,091	17,2	18,1
13	1,100	18,9	19,9
14	1,108	20,4	21,5
15	1,116	21,9	23,1
16	1,125	23,6	24,8
17	1,134	25,2	26,6
18	1,143	27,0	28,4
19	1,152	28,7	30,2
19,5	1,157	29,7	31,2
20	1,161	30,4	32,0
20,5	1,166	31,4	33,0
21	1,171	32,5	33,9
21,5	1,175	33,0	34,7
22	1,180	34,1	35,7
22,5	1,185	35,1	36,8
23	1,190	36,1	37,9
23,5	1,195	37,1	39,0
24	1,199	38,0	39,8
24,5	1,205	39,1	41,2
25	1,210	40,2	42,4
25,2	1,212	41,7	42,9

TABLE D'URE.

Densité.	Degré aréométrique.	Ac. chlorhydr. pour 100.
1,2000	25 à 24.	40,777
1,1982		40,369
1,1964	24 à 23.	39,961
1,1946		39,554
1,1928		39,146
1,1893		38,738
		38,330
1,1875	23 à 22.	37,923
1,1859		37,516
1,1846		37,108
1,1822		36,700
1,1802		36,292
1,1782	22 à 21.	35,884
1,1762		35,476
1,1741		35,068
1,1721		34,660
1,1701		34,252
1,1681	21 à 20.	33,845
1,1661		33,437
1,1641		33,029
1,1620		32,621
1,1599	20.	32,213
1,1578	20 à 19.	31,805
1,1557		31,398
1,1536		30,990
1,1515		30,582
1,1494	19 à 18.	30,174
1,1473		29,767
1,1452		29,359
1,1431		28,951
1,1410	18 à 17.	28,544
1,1389		28,136
1,1369		27,728
1,1349		27,321
1,1328		26,913
1,1308	17 à 16.	26,505
1,1287		26,098
1,1267		25,690
1,1247		25,282
1,1226	16 à 15.	24,874
1,1206		24,466
1,1185		24,088
1,1164		23,650
1,1143	15 à 14.	23,242
1,1123		22,834
1,1102		22,426
1,1082		22,019
1,1061	14 à 13.	21,611
1,1041		21,203
1,1020		20,796
1,1000		20,288

Densité.	Degré aréométrique.	Ac. chlorhydr. pour 100.
1,0980	13 à 12.	19,980
1,0960		19,572
1,0939		19,165
1,0919		18,757
1,0899	12 à 11.	18,349
1,0879		17,941
1,0859		17,534
1,0838		17,126
1,0818	11 à 10.	16,718
1,0798		16,310
1,0778		15,902
1,0758		15,494
1,0738	10 à 9.	15,087
1,0718		14,679
1,0697		14,271
1,0677		13,363
1,0657	9 à 8.	13,165
1,0637		13,049
1,0617		12,641
1,0597		12,233
1,0577	8 à 7.	11,824
1,0557		11,418
1,0537		11,010
1,0517		10,602
1,0497	7 à 6.	10,194
1,0477		9,768
1,0457		9,379
1,0437		8,971
1,0417	6 à 5.	8,563
1,0397		8,155
1,0377		7,747
1,0357		7,340
1,0337	5 à 4.	6,632
1,0318		6,524
1,0298		6,116
1,0279	4 à 3.	5,709
1,0259		5,301
1,0239		4,893
1,0220		4,486
1,0200	3 à 2.	4,078
1,0180		3,676
1,0160		3,362
1,0140		2,854
1,0120	2 à 1.	2,447
1,0100		2,039
1,0080		1,631
1,0060	1 à 0.	1,224
1,0040		0,816
1,0020		0,408

Le gaz chlorhydrique réagit sur un certain nombre de métaux à des températures plus ou moins élevées ; il y a production de chlorure métallique et mise en liberté d'hydrogène. Les solutions chlorhydriques concentrées et même étendues attaquent à froid ou à chaud beaucoup de métaux, et notamment ceux qui décomposent l'eau. Le plomb et le cuivre, qui ne réduisent l'eau que très difficilement, sont néanmoins dissous par l'acide chlorhydrique.

L'action de l'acide chlorhydrique sur un oxyde métallique ou sur un sulfure tend à la formation d'un chlorure et d'eau ou d'hydrogène sulfuré. Si à l'oxyde correspond un chlorure stable dans les conditions de l'expérience, la réaction se fait d'après l'équation

$$[2aClH + M\Theta^a = a(H^2\Theta) + MCl^{2a}]$$
$$aClH + MO^a = aHO + MCl^a.$$

Un grand nombre d'oxydes basiques sont dans ce cas. Si le chlorure correspondant à l'oxyde n'existe pas ou n'est pas stable, il se dégage du chlore, ou bien il se forme de l'eau oxygénée, ou encore de l'oxygène libre.

Avec le bioxyde de baryum, on a

$$[2ClH + Ba_{\prime\prime}\Theta^2 = Ba_{\prime\prime}Cl^2 + H^2\Theta^2]$$

ou

$$[\ \ » \qquad » \qquad » \quad + H^2\Theta + \Theta],$$

suivant les conditions de l'expérience.

Avec les bioxydes de manganèse ou de plomb, la réaction suit une autre voie :

$$[4ClH + Mn_{\prime\prime}\Theta^2 = 2(H^2\Theta) + Mn_{\prime\prime}Cl^2 + Cl^2]$$
$$2ClH + MnO^2 = 2HO + MnCl + Cl.$$

Beaucoup de corps oxydants, tels que l'acide chromique, l'acide azotique, l'acide chlorique, l'acide hypochloreux, agissent à froid ou à chaud sur l'acide chlorhydrique dissous, brûlent son hydrogène et en dégagent le chlore. Ces mélanges sont tous capables de dissoudre l'or et portent le nom d'*eaux régales*. Avec l'acide chromique il se forme du sesquichlorure de chrome :

$$[2(Cr_{\prime\prime}\Theta^3) + 12ClH = Cr^2{}_{\prime\prime}Cl^6 + Cl^6 + 6(H^2O)]$$
$$2CrO^3 + 6ClH = Cr^2Cl^3 + Cl^3 + 6HO.$$

Avec l'acide chlorique on a

$$[Cl\Theta^3H + 5ClH = 3(H^2\Theta) + 6Cl]$$
$$ClO^5HO + 5ClH = 6HO + 6Cl.$$

L'acide azotique donne naissance à des composés particuliers, que *nous étudierons* plus tard.

Un courant d'air chargé de gaz chlorhydrique passant dans une solution de permanganate de potasse acidulé à l'acide sulfurique et chauffé au bain-marie fournit un liquide distillé contenant de l'acide hypochloreux ; il se forme en même temps de l'acide chlorique hydraté.

Cette expérience, due à Odling (*Chem. News*, 1860, t. I, p. 141), peut être interprétée comme une addition d'oxygène à l'acide chlorhydrique. Les acides hypochloreux et chlorique hydratés ont, en effet, pour formules $ClH\theta$ et $ClH\theta^4$.

L'ozone obtenu par l'électrolyse de l'acide sulfurique étendu de 5 parties d'eau et additionné d'un peu d'acide chromique, au moyen de 5 éléments de Grove, oxyde l'acide chlorhydrique et met du chlore en liberté.

Le phosphore amorphe chauffé à 200° en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique concentré lui enlève son chlore avec production d'hydrogène phosphoré (Oppenheim, *Bull. de la Soc. chim.*, t. I, p. 164). On a

$$3ClH + 2Ph = PhH^3 + PhCl^3$$
$$[PhCl^4 + 3H^2 = Ph\theta^2H^3 + 3HCl].$$

La réaction est donc continue tant qu'il reste du phosphore.

Le gaz chlorhydrique est incombustible et n'entretient pas la combustion. Il se combine directement à l'acide hypoazotique solide et refroidi à — 22° en donnant deux liquides dont l'un bout à + 5° et répond à la formule $[Az\theta^2Cl]\ AzO^4Cl$, et dont l'autre bout à — 5° et répond à la formule $[Az\theta Cl]\ AzO^2Cl$.

Ils se forment par la réaction

$$[2Az\theta^2 + 2ClH = H^2\theta + Az\theta Cl + AzO^2Cl]$$
$$2AzO^4 + 2ClH = 2HO + AzO^2Cl + AzO^4Cl.$$

D'après Gore (*Phil. Mag.* (4), t. XXIX, p. 541), l'acide chlorhydrique anhydre liquide est sans action sur le magnésium, le zinc, le fer, la chaux, les sulfures métalliques et quelques carbonates. Le potassium, le sodium, l'étain, le plomb, sont attaqués sans dégagement de gaz.

Analyse. — Le gaz chlorhydrique libre se reconnaît facilement, même lorsqu'il est mélangé à une forte proportion d'un gaz étranger, à son odeur acide et piquante, aux fumées qu'il répand à l'air humide et surtout en présence d'une baguette trempée dans l'ammoniaque. Une goutte de solution de nitrate d'argent, introduite au bout d'un tube dans une atmosphère contenant de l'acide chlorhydrique, se trouble par suite de la formation de chlorure d'argent soluble dans l'ammoniaque. Il se distingue des acides bromhydrique et iodhydrique, qui offrent des réactions analogues, parce qu'il ne se colore pas par son mélange avec des traces de chlore.

Un gaz contenant de l'acide chlorhydrique étant agité avec de l'eau

en excès perd tous les caractères de ce corps, tandis que la solution acquiert la propriété de donner un précipité blanc par le nitrate d'argent, précipité soluble dans l'ammoniaque.

Les solutions d'acide chlorhydrique sont acides, rougissent le papier bleu de tournesol, précipitent par le nitrate d'argent. Le dépôt est blanc, caillebotté, se colore en violet à la lumière et se dissout facilement dans l'ammoniaque caustique. Ce caractère appartenant aussi aux chlorures, on n'est en droit de conclure à la présence de l'acide chlorhydrique que si on le retrouve dans le liquide distillé. Les solutions d'acide chlorhydrique chauffées avec du bioxyde de manganèse ou de plomb dégagent du chlore, reconnaissable à son odeur et à ses propriétés décolorantes.

Pour les recherches toxicologiques, M. Bouis (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XVII, p. 46) ajoute du bioxyde de plomb ou du bioxyde de manganèse aux liquides suspects et chauffe légèrement. Le chlore qui se dégage se décèle soit par l'iodure de potassium qu'il colore en rouge brun ou en jaune, soit par l'acide sulfureux qu'il transforme en acide sulfurique précipitable par le chlorure de baryum, précipité insoluble dans l'acide nitrique. Si la solution renferme des matières organiques qui peuvent absorber le chlore naissant, on ajoute des feuilles d'or et un peu de chlorate de potasse, et l'on chauffe au bain-marie. Pour peu qu'il y ait la moindre trace d'acide chlorhydrique, l'or est attaqué.

L'acide chlorhydrique dissous se dose acidimétriquement s'il est le seul acide libre de la liqueur (voyez *Acidimétrie*), ou par précipitation sous forme de chlorure d'argent par un excès de nitrate, en filtrant et en lavant le dépôt pour le peser (pour les précautions, voir le dosage des chlorures). On peut aussi faire usage d'une solution normale de nitrate d'argent dont le volume nécessaire à la précipitation totale donnera le poids d'acide chlorhydrique (voyez *Chlorures*).

Fig. 10. — Analyse du gaz chlorhydrique.

La composition du gaz chlorhydrique se détermine de la manière suivante : Dans une cloche courbe remplie de mercure sec, on introduit un volume connu de gaz, puis un fragment de sodium que l'on pousse dans le petit godet soufflé à la partie inférieure de l'extrémité du tube (fig. 10). En chauffant légèrement, il se forme du chlorure de sodium et de l'hydrogène dont le volume est exactement égal *à la moitié de* celui du gaz chlorhydrique. La densité du gaz est 1,278 ;

si nous en retranchons la demi-densité de l'hydrogène 0,0346, la différence, 1,2434, est à très peu de chose près égale à la demi-densité du chlore 2,47. Un volume de gaz chlorhydrique est donc formé de 1/2 volume d'hydrogène uni à 1/2 volume de chlore, sans condensation.

On arrive au même résultat en superposant et en mettant en communication deux flacons de même capacité, l'un rempli d'hydrogène, l'autre de chlore sec, et en laissant le mélange et la réaction se faire lentement à la lumière diffuse. On obtient de l'acide chlorhydrique pur sans résidu de chlore ou d'hydrogène, et dont le volume est égal à la somme des volumes des gaz simples employés.

M. A. W. Hofmann décrit un appareil (fig. 11 et 12) qui permet de démontrer d'une manière très élégante, dans un cours, la composition

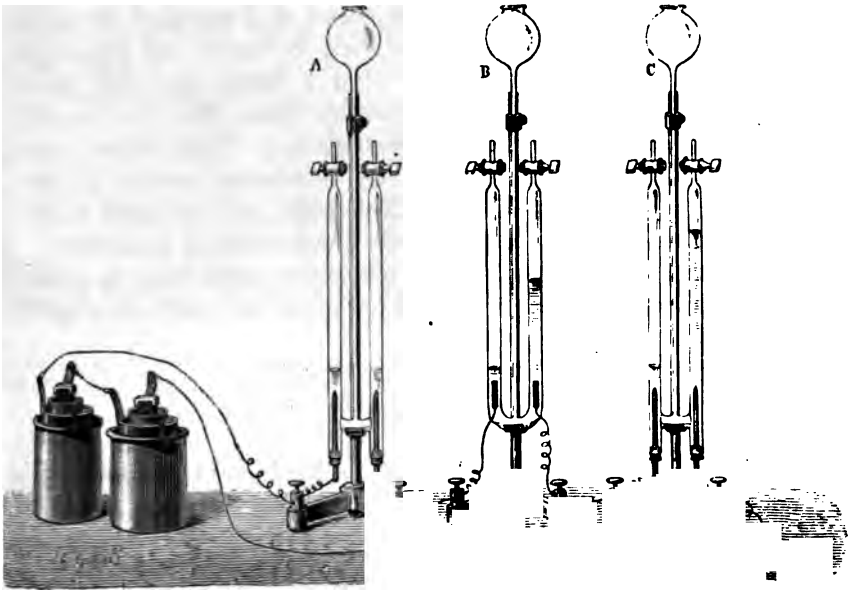


Fig. 11. — Appareil Hofmann pour démontrer par l'électrolyse la composition de l'acide chlorhydrique A, de l'eau B et de l'ammoniaque C.

en volumes de l'acide chlorhydrique (*Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, 1870, p. 242). Deux tubes verticaux en verre terminés à la partie supérieure par des robinets en verre et ouverts par le bas, de $0^m,46$ de long sur $0^m,15$ de diamètre, sont réunis à $0^m,03$ de leur orifice inférieur par un tube horizontal de 2 à 3 centimètres de long, au milieu duquel est soudé un tube vertical étroit, d'une longueur un peu supérieure à celle des premiers tubes entre lesquels il s'élève, et terminé en haut *par un renflement soufflé. Des électrodes* en charbon de cornue

de 5 centimètres de longueur sur 5 millimètres de diamètre, fixés avec du mastic dans de petits tubes en verre, s'adaptent à la partie inférieure au moyen de bouchons; ils sont entourés chacun, dans la portion noyée dans le mastic, d'un fil de platine dont l'extrémité inférieure fait saillie en bas et peut être mise en communication avec les pôles d'une pile de Bunsen de 6 à 8 éléments. Le liquide électrolytique se compose d'une solution de sel marin pur additionnée de 1/10 de son volume d'acide chlorhydrique concentré; il remplit au début les deux tubes jusqu'aux robinets. On laisse marcher l'expérience pendant une heure, les robinets étant ouverts, afin de saturer la branche positive avec du chlore et d'expulser les gaz dissous. En fermant alors, le liquide est refoulé dans le petit tube central à boule par les gaz qui s'accumulent à volumes égaux dans les deux branches du vase électrolytique. Pour éviter le passage trop facile de la solution saturée de chlore dans le tube à hydrogène, on introduit un petit tampon d'amiante dans la branche de communication horizontale.

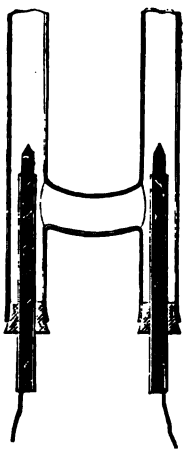


Fig. 12. — Détail des électrodes de l'appareil Hofmann pour l'électrolyse de l'acide chlorhydrique.

La formule ClH correspond à 2 volumes et représente la quantité d'acide chlorhydrique susceptible de réagir sur une molécule d'hydrate de potasse :

$$[ClH + KH\Theta = ClK + H^2\Theta]$$
$$ClH + KOHO = ClK + 2HO.$$

Elle est donc l'expression du poids moléculaire et du poids équivalent.

Usages. — L'acide chlorhydrique a reçu de nombreuses applications. Dans l'industrie, il sert surtout à la préparation du chlore et des hypochlorites décolorants, à celle du chlorure de zinc, du sel ammoniac, de l'eau régale, du sel d'étain. Il reçoit en outre, tant dans les arts industriels que dans les laboratoires, une foule d'autres destinations que nous rencontrerons dans la suite sur notre chemin et qu'il serait trop long d'énumérer ici.

Acide bromhydrique. — BrH = 81 = 2 volumes.

Découvert et étudié par Balard presque en même temps que le brome, cet acide se rapproche beaucoup de l'acide chlorhydrique par l'ensemble de ses caractères.

L'acide bromhydrique anhydre est un gaz incolore à la température ordinaire ; d'une densité égale à 2,71 par rapport à l'air, égale à 40,5 par rapport à l'hydrogène. Un litre de ce gaz pèse 3gr,63 à 0° ; il se liquéfie à — 69° et se solidifie à — 73°. Il est très avide d'eau et s'y combine pour former des hydrates ; aussi répand-il à l'air d'épaisses fumées blanches. Son odeur et sa saveur sont franchement acides.

Les solutions aqueuses d'acide bromhydrique se concentrent par la distillation jusqu'à ce que le point d'ébullition ait atteint 126° à la pression normale ; à partir de ce moment, celui-ci se maintient fixe ; l'acide hydraté a dans ce cas une densité de 1,490 et renferme 48,17 pour 100 d'acide anhydre, proportion qui se rapproche de celle d'un hydrate à 5 molécules ou à 10 équivalents d'eau ($BrH + 5H^2O$) ou $BrH + 10HO$.

La table ci-jointe donne les densités et les richesses correspondantes des solutions d'acide bromhydrique à des températures de 13 à 14° (Topsoe).

Température.	Densité.	Acide pour 100.	Température.	Densité.	Acide pour 100.
14°	1,490	48,17	13°	1,253	29,66
13°	1,460	46,09	13°	1,200	24,35
13°	1,438	44,62	14°	1,166	20,65
13°	1,419	43,12	14°	1,131	16,92
13°	1,368	39,13	14°	1,097	12,96
13°	1,335	36,67	14°	1,075	10,19
13°	1,300	33,84	14°	1,055	7,67

A 15°, d'après A. Wright, on a :

Acide pour 100.	Densité.	Acide pour 100.	Densité
0.	1,000	30.	1,252
5.	1,038	35.	1,305
10.	1,077	40.	1,365
15.	1,117	45.	1,435
20.	1,159	50.	1,515
25.	1 204		

Vers 10°, un volume d'eau dissout environ 600 volumes d'acide bromhydrique. La solubilité de ce gaz est supérieure à celles de l'acide chlorhydrique et de l'acide iodhydrique.

La densité de l'acide saturé à 0° est de 1,78.

En saturant l'eau de gaz bromhydrique à une température voisine de zéro, M. Berthelot a obtenu un liquide dont la composition se rapproche beaucoup de $BrH + 2H^2O$. Ce liquide, placé dans un mélange réfrigérant et traversé par un courant de gaz bromhydrique, n'absorbe plus que très peu l'hydracide et ne tarde pas à se transformer en une masse blanche cristallisée, fusible à — 11°. Elle représente un hydrate défini $BrH + 2H^2O$ analogue à l'hydrate cristallisé de l'acide chlorhydrique.

Le gaz sec mis en présence d'un grand excès d'eau, 230 à 760 molécules pour une molécule d'acide, dégage environ 20 000 calories.

Les résultats ne changent pas sensiblement lorsqu'on emploie le gaz humide; d'où il résulte qu'il n'existe pas d'hydrate d'acide bromhydrique possédant une tension notable à la température ordinaire.

La courbe qui représente la chaleur dégagée par la dilution de solutions de plus en plus étendues d'acide bromhydrique est semblable à celle de l'acide chlorhydrique, avec laquelle elle se confond dans une grande partie de son parcours. Les solutions d'acide bromhydrique au maximum de concentration dégagent un peu plus de chaleur que les solutions équivalentes d'acide chlorhydrique; à partir de $HBr . 4H^2O$, elles en dégagent moins. La courbe s'écarte de l'hyberbole à partir de 4 à 5 molécules d'eau, et la variation est plus rapide qu'avec l'acide chlorhydrique.

La formule qui résume les données thermiques de la dilution est sensiblement $Q = \frac{12,06}{n} - 0,20$ jusqu'à $n = 40$. Vers $n = 60$ et plus, il convient de supprimer le second terme $- 0,20$.

Le volume moléculaire de l'acide bromhydrique aqueux $BrH + nH^2O$ est sensiblement donné par la formule $V = 18n + 25,5 + \frac{7}{n}$. Des liqueurs les plus concentrées aux plus étendues, la contraction est égale à 3,3 ou 1/7 de la constante (Berthelot).

Modes de formation. — Préparation. — L'acide bromhydrique se forme directement par l'union de la vapeur de brome avec l'hydrogène, sous l'influence d'une température élevée. Le fait est facile à démontrer expérimentalement; il suffit d'enflammer un jet d'hydrogène chargé de vapeurs de brome pour voir se former d'épaisses fumées blanches d'acide bromhydrique, ou bien l'on fait passer l'hydrogène sec chargé de vapeurs de brome à travers un tube chauffé au rouge.

La chaleur de formation de l'acide bromhydrique aqueux, en partant des éléments dissous et de l'eau, est égale à 29 500. En retranchant de ce nombre la chaleur de dissolution de l'acide bromhydrique gazeux ou 20 000, il reste 9500 pour la chaleur de formation du gaz bromhydrique à partir des éléments liquides, et, par conséquent, 13 500 à partir des éléments gazeux.

L'acide bromhydrique peut être obtenu par l'action du brome sur certains composés organiques. MM. Champion et Pellet (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XIII, p. 197) ont fondé sur cette réaction une méthode de préparation. On fait réagir le brome sur de la paraffine chauffée à 180°; au début, il y a substitution du brome à l'hydrogène $C^nH^{2n+2} + Br^2 = BrH + C^nH^{2n+1}Br$, puis le produit bromé se décompose à son tour à 180° pour donner de l'acide bromhydrique et un résidu charbonneux.

L'appareil se compose d'une cornue tubulée A remplie de paraffine et chauffée à 180° au bain d'huile. Sur la tubulure est fixé un entonnoir

ı robinet contenant du brome qu'on laisse tomber goutte à goutte dans a paraffine. L'acide bromhydrique se lave en C dans un peu d'eau, puis passe dans un tube en verre D contenant des fragments de phosphore

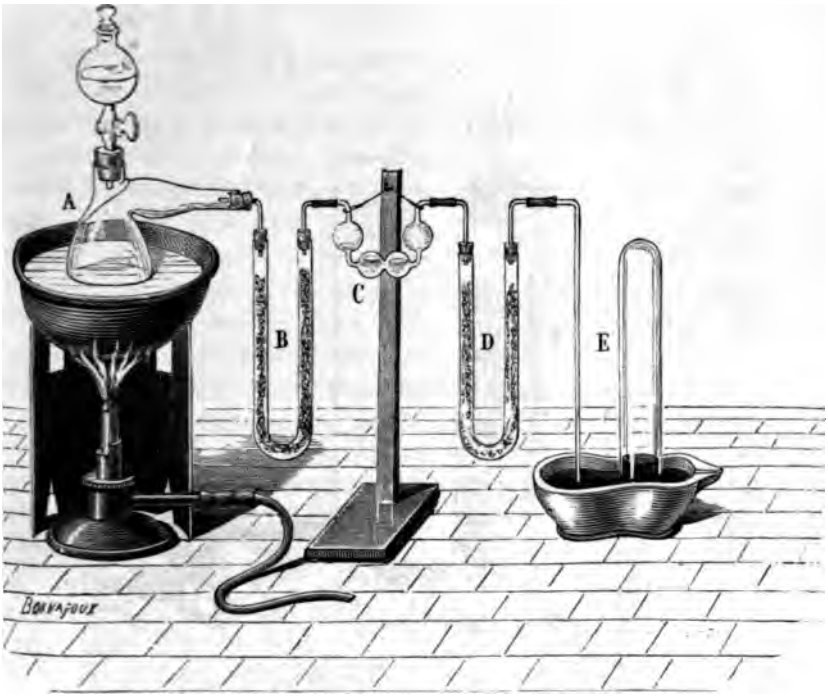


Fig. 13. — Préparation de l'acide bromhydrique au moyen du brome et de la paraffine.

isolés par des fragments de verre humide, afin d'arrêter quelques traces de brome; enfin le gaz va se dissoudre dans l'eau d'un flacon récipient ou se rend dans une éprouvette E sur le mercure (fig. 13).

Un procédé plus commode consiste à faire réagir le brome sur du phosphore rouge en présence de l'eau[1]. Avec les premières gouttes de brome la réaction est assez énergique; mais elle se calme dès qu'il s'est formé un peu d'acide bromhydrique. Il ne faut pas faire arriver le brome trop rapidement à la fin de la réaction, autrement il se produirait beaucoup de vapeurs. Dans un gros tube fermé par un bout et fixé verticalement à un support ou dans une éprouvette à pied B, on introduit du phosphore amorphe mélangé à du verre pilé mouillé avec une solution concentrée d'acide bromhydrique, puis on adapte un bouchon percé de

1. Autrefois on se servait de *phosphore ordinaire*, mais l'expérience offrait certains dangers et demandait à *être maniée avec précaution; le phosphore* rouge est beaucoup plus avan-

deux trous; dans l'un se trouve fixé un entonnoir à robinet fermé par un bouchon en verre et contenant du brome sous une couche d'eau; le

Fig. 14. — Préparation de l'acide bromhydrique par le brome et le phosphore amorphe.

second trou reçoit un tube à dégagement. En laissant tomber le brome goutte à goutte et lentement, on arrive à produire un dégagement régulier d'acide bromhydrique (fig. 14).

Si l'on fait réagir 1 partie de phosphore, 10 parties de brome et 15 parties d'eau, on arrive par la distillation à un acide aqueux bouillant à 126°, contenant 48,17 pour 100 de gaz.

La réaction se formule ainsi :

$$[Br^3 + Ph + 3H^2O = PhH^3O^3 + 3BrH]$$
$$Br^3 + Ph + 6HO = PhO^3.3HO + 3BrH.$$

L'action de l'acide sulfurique concentré sur les bromures alcalins ne

peut pas être utilisée, à cause de l'influence secondaire de l'acide bromhydrique sur l'acide sulfurique :

$$[2\,BrH + S\theta^4H^2 = S\theta^2 + H^4\theta^2 + 2Br],$$
$$BrH + SO^3HO = SO^2 + 2HO + Br.$$

Cependant M. A. Bertrand a proposé de préparer l'acide bromhydrique en mettant en présence 100 parties de bromure de calcium, 100 parties d'acide sulfurique et 50 parties d'eau. Il ne se produit de brome libre, en petite quantité, qu'au début de la réaction. On peut aussi décomposer le bromure de potassium par l'acide phosphorique : 100 parties de bromure de potassium, 100 parties d'acide phosphorique sirupeux, 300 parties d'eau.

Propriétés chimiques. — Nous n'avons à ajouter que quelques points à l'histoire chimique de l'acide bromhydrique; les plus importants ont été signalés à l'occasion des hydracides en général.

La chaleur de formation de l'acide bromhydrique étant inférieure à celle de l'acide chlorhydrique, le chlore y déplace facilement le brome, même à froid, tandis que l'iode est sans action.

Au contact de l'air, les solutions aqueuses d'acide bromhydrique s'oxydent lentement et jaunissent par suite de la mise en liberté du brome :

$$[2\,BrH + \theta = H^2\theta + 2Br]$$
$$BrH + O = HO + Br.$$

Le mercure n'agit à froid sur l'acide bromhydrique qu'avec une grande lenteur; aussi peut-on recueillir sans inconvénient le gaz sur la cuve à mercure, pourvu qu'il n'y séjourne pas trop longtemps. La réaction n'est complète qu'au bout d'une année; à 100°, elle se fait plus rapidement. Les chaleurs de formation de la plupart des bromures métalliques étant supérieures à celle de l'acide bromhydrique, le déplacement de l'hydrogène par la grande majorité des métaux est à prévoir. Les expériences de M. Berthelot prouvent qu'il en est bien ainsi. L'or et le platine sont sans action.

Analyse. — La composition de l'acide bromhydrique a été établie, comme celle de l'acide chlorhydrique, en chauffant dans une cloche courbe un volume connu de gaz avec du sodium ou du potassium; l'hydrogène mis en liberté occupe la moitié du volume de l'acide bromhydrique initial. En retranchant de 2,71, densité de l'acide bromhydrique, la demi-densité de l'hydrogène, ou 0,0347, on trouve 2,6753, qui représente, à peu de chose près, la demi-densité de la valeur de brome. Par conséquent 1/2 volume de brome + 1/2 volume d'hydrogène = 1 volume de gaz bromhydrique.

Les caractères analytiques des solutions d'acide bromhydrique sont ceux des bromures alcalins ou alcalino-terreux solubles, à l'exception de la réaction acide. Elles donnent avec le nitrate d'argent un précipité blanc, caillebotté, légèrement jaunâtre, soluble dans l'ammoniaque caustique et dans l'hyposulfite de soude. Une addition d'eau de chlore déplace le brome et colore la liqueur en jaune ; celle-ci, agitée avec du chloroforme, cède son brome libre au nouveau dissolvant, et la goutte de chloroforme réunie au fond offre une teinte plus sensible ; les additions d'eau de chlore doivent se faire avec ménagement, car un excès détruit la teinte. L'empois d'amidon n'est pas coloré en bleu par le brome devenu libre.

Pour le reste des caractères analytiques et pour le dosage de l'acide bromhydrique, nous renvoyons à l'histoire générale des bromures.

On peut toujours séparer l'acide bromhydrique dissous des bromures qui l'accompagnent par une distillation à sec, et apprécier acidimétriquement la quantité d'acide libre.

Les applications de l'acide bromhydrique sont très restreintes et n'offrent pas d'intérêt.

Acide iodhydrique. — IH = 128 = 2 volumes.

L'acide iodhydrique est gazeux, incolore ; par la compression et le refroidissement on peut le liquéfier.

Il se solidifie à — 55°.

Sa densité par rapport à l'air est égale à 4,443 ; par rapport à l'hydrogène elle est égale à 64,2.

Il est très avide d'eau et condense l'humidité de l'air en produisant d'épaisses fumées blanches ; sa saveur et son odeur sont acides et désagréables. A 10°, un volume d'eau dissout 425 litres d'acide iodhydrique ; la chaleur de dissolution d'une molécule de gaz dans un excès d'eau, 700 molécules environ, est de 19 570 calories (Berthelot et Longuinine), 19 210 (Thomsen), 18 900 (Fabre et Silbermann).

La chaleur dégagée par la dilution des solutions concentrées d'acide iodhydrique est à peu près celle que donnent les acides chlorhydrique et bromhydrique ; les travaux moléculaires accomplis dans les réactions sont semblables, et les liqueurs possèdent la même constitution.

Jusqu'à $n = 20$, on a $Q = \frac{11,74}{n} - 0,50$; pour des valeurs de n supérieures on a $Q = \frac{19,57}{10n}$. La courbe qui traduit les résultats et donne les chaleurs dégagées par la dilution de solutions de plus en plus étendues se confond sensiblement avec celle de l'acide chlorhydrique ;

mais, à partir de $7H^2O$, elle s'abaisse plus vite. Le volume moléculaire des dissolutions est fourni par l'expression

$$V = 18n + 35,5.$$

Il ne paraît pas se produire de contraction pendant la dilution.

La comparaison des volumes moléculaires de solutions également étendues d'acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, conduit à un rapprochement intéressant :

$$(IH + nH^2O) - (ClH + nH^2O) = 17^{cc},3,$$
$$(BrH + nH^2O) - (ClH + nH^2O) = 7^{cc},3.$$

$$IK - ClK = 17,3,$$
$$BrK - ClK = 7,3.$$

Les volumes atomiques du chlore, du brome, de l'iode liquides sont à peu près égaux, tandis qu'en combinaison avec les mêmes éléments, hydrogène ou potassium, il y a des contractions inégales.

Il résulte de là que la formation des composés qui offrent une différence à peu près constante entre leurs volumes moléculaires répond à une différence sensiblement constante entre les chaleurs dégagées :

$$Cl.K - Br.K = 11 \text{ calories.}$$
$$Cl.K - I.K = 26 \quad —$$

$$Cl.H - Br.H = 11 \quad —$$
$$Cl.H - I.H = 26 \quad — \qquad \text{(Berthelot).}$$

D'après M. Berthelot, l'acide iodhydrique étendu, comme l'acide chlorhydrique, contient un hydrate défini et stable, tandis que les solutions concentrées renferment un hydrate en partie dissocié et de l'hydracide anhydre.

DENSITÉ ET RICHESSE DES SOLUTIONS VERS 13° (TOPSOE).

Température.	Densité.	Acide pour 100.	Température.	Densité.	Acide pour 100.
12°	1,708	57,74	13°	1,382	38,68
13°	1,696	57,26	13°	1,309	33,07
13°,7	1,674	56,15	13°,5	1,274	30,20
14°	1,630	53,93	13°,8	1,225	25,86
12°,5	1,603	52,43	13°,8	1,191	22,63
13°	1,5727	50,75	13°,5	1,164	19,97
13°	1,528	48,22	13°,5	1,126	15,73
13°	1,4875	45,71	13°	1,095	12,21
13°	1,451	43,39	13°,5	1,0524	7,09
13°	1,413	40,45	13°,5	0,017	2,286

DENSITÉ DES SOLUTIONS A 15° (WRIGHT).

Densité.	Acide pour 100.	Densité.	Acide pour 100.
1,000	0	1,361	35
1,015	5	1,438	40
1,091	10	1,533	45
1,138	15	1,650	50
1,187	20	1,700	52
1,239	25		
1,296	30		

Modes de formation. — Préparation. — L'acide iodhydrique se forme directement par l'action de la chaleur sur un mélange d'hydrogène et de vapeur d'iode. Nous verrons plus loin que l'union n'est jamais complète entre les deux corps. La chaleur de formation de l'acide iodhydrique gazeux, à partir des éléments, est négative et égale à — 6200. (Berthelot, Thomsen.)

On peut combiner l'iode et l'hydrogène directement en faisant brûler un mélange de vapeur d'iode, d'hydrogène et de gaz tonnant.

Pour préparer l'acide iodhydrique, on s'adresse généralement à la décomposition de l'iodure de phosphore PhI^3 par l'eau :

$$PhI^3 + 3H^2O = PhO^3H^3 + 3IH.$$

Le triiodure de phosphore s'obtient facilement en cristaux en mélangeant de l'iode à une solution de phosphore dans le sulfure de carbone; en humectant légèrement ces cristaux, on produit un dégagement régulier d'acide iodhydrique. On peut aussi, comme l'a indiqué M. Personne, ajouter de l'iode à du phosphore rouge sous l'eau et chauffer légèrement. Dans une cornue tubulée à l'émeri, on introduit une partie de phosphore rouge, 15 parties d'eau et 20 parties d'iode, et l'on chauffe doucement; il s'établit un courant régulier de gaz, que l'on recueille dans l'eau si l'on veut une solution, ou au fond d'un flacon sec rempli d'air si l'on désire obtenir le gaz; en effet, celui-ci ne peut être emmagasiné sur le mercure qui le décompose, ni sur l'eau qui le dissout. Pour préparer une solution très concentrée, d'une densité égale à 2, il convient de refroidir avec de la glace le récipient où se condense l'acide. A défaut de phosphore amorphe, on peut faire usage de phosphore ordinaire, en usant de précautions. On chauffe 15 grammes de phosphore avec 400 grammes d'eau à 60 ou 70°; on ajoute peu à peu, en remuant, 30 grammes d'iode; la majeure partie du liquide contenant de l'acide iodhydrique est décantée et versée sur de l'iode qui se dissout, puis remise en contact avec le phosphore. En répétant ces opérations alternativement, on utilise la dose équivalente d'iode, sans danger pour l'opérateur; à la fin on distille (procédé Pettenkoffer).

Si l'on veut préparer l'acide iodhydrique aqueux par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'iode, en présence de l'eau, il est convenable de dissoudre préalablement l'iode dans du sulfure de carbone placé sous une couche d'eau; dans ces conditions le soufre mis en liberté se dissout dans le sulfure et n'englobe pas les fragments d'iode, comme cela arrive autrement (procédé Winkler).

Propriétés chimiques. — L'acide iodhydrique se décompose sous l'influence de la chaleur, dans les mêmes conditions de température que celles qui président à sa formation. Sa décomposition n'est donc pas complète et s'arrête à une limite. C'est ce qui résulte des recherches de M. Lemoine (*Annales de Chimie et de Physique*, (5), t. XII, p. 145).

Lorsqu'on chauffe au delà de 200°, soit de l'acide iodhydrique, soit un mélange d'hydrogène et de vapeur d'iode, on constate dans les deux cas une modification : l'acide iodhydrique se décompose, l'iode et l'hydrogène se combinent; ces deux réactions inverses se limitent nécessairement. Un caractère essentiel du phénomène est sa lenteur, et dans son étude on a à s'occuper non seulement de la limite, mais encore de la vitesse de la réaction, qui dépend surtout, comme nous l'avons déjà dit, de la température et aussi de la pression. La grandeur de la limite varie avec la température. On a fait trois séries d'expériences avec des proportions atomiques d'iode et d'hydrogène, l'une à 440°, l'autre à 350° et la dernière à 260°; puis on a cherché l'influence d'un excès de l'un des deux composants, ainsi que l'action des corps poreux et de la lumière.

Le gaz iodhydrique ou l'iode et l'hydrogène étaient enfermés dans des ballons scellés à la lampe, de 250 à 500 centimètres cubes, que l'on chauffait ensuite dans de la vapeur de soufre ou de mercure, ou dans un bain d'huile. L'expérience étant terminée, on procédait à l'analyse des gaz contenus dans les ballons.

Une des principales causes d'erreur de ce genre d'expériences est l'attaque du verre par l'acide iodhydrique; c'est le sulfate de soude qui y est contenu en petites proportions qui se réduit à l'état de sulfure :

$$SO^4Na^2 + 8HI = Na^2S + 8I + 4H^2O.$$

M. Lemoine a tenu compte de cet effet et a corrigé ses résultats par l'emploi de coefficients de décomposition, soigneusement déterminés pour chaque condition.

A la température de 440°, l'acide iodhydrique se décompose très vite et, inversement, l'hydrogène réagit rapidement sur l'iode; l'équilibre est atteint au bout de quelques heures. Lorsque la pression passe de $4^{atm},4$ à $0^{atm},2$, *la limite d'équilibre* varie elle-même, d'abord très

lentement, ensuite plus rapidement; plus la pression est faible, plus il y a d'hydrogène libre. Ces variations sont très minimes.

Pression atmosphérique.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
4,5	0,240
2,3	0,255
1,0	0,260
0,2	0,29

Ces différences légères pourraient n'être que le résultat de l'influence variable des causes d'erreur.

A 350°, la limite commune de combinaison et de décomposition a été trouvée égale, pour 2 atmosphères, à 0,186 (rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène combiné). Cette limite n'est atteinte qu'au bout de quinze jours au moins.

A 260°, la réaction est tellement lente de part et d'autre qu'il a été impossible d'arriver à limite; en effet, au bout d'un mois, à des pressions identiques, on n'avait décomposé que 1,7 pour 100 d'acide iodhydrique, tandis que le mélange d'iode et d'hydrogène contenait encore 66 pour 100 d'éléments libres. On se trouvait donc très loin de la limite. Ici encore la lenteur de la réaction augmente avec la dilution du gaz.

La dissociation est d'autant moindre que l'un des éléments se trouve en plus grand excès; mais quelle que soit l'inégalité dans les proportions atomiques de l'iode et de l'hydrogène, le phénomène de dissociation subsiste, bien qu'atténué.

La mousse de platine favorise en apparence l'union de l'iode et de l'hydrogène; d'après les expériences de Hautefeuille, elle aurait également pour effet de faciliter la décomposition du gaz iodhydrique.

Il résulte des recherches de M. Lemoine que le platine n'agit qu'en condensant les gaz dans ses pores et en augmentant, par conséquent, la densité de la masse réagissante et, partant, la vitesse de la réaction; la limite elle-même n'est pas sensiblement changée, mais, pour une température donnée, elle est atteinte dans un temps notablement plus court.

Ainsi, à 350° et à une pression de 2 atmosphères, la limite 0,186 n'est atteinte qu'au bout de 250 à 300 heures de chauffe, tandis qu'avec l'éponge de platine et dans les mêmes conditions de température et de pression on y arrive presque immédiatement.

Action de la lumière. — A la température ordinaire, l'hydrogène et l'iode ne se combinent pas sous l'influence, même prolongée, de la lumière directe du soleil. Au contraire, le gaz iodhydrique qui, dans l'obscurité absolue, se conserve sans aucune altération, se décompose très lentement à la lumière diffuse, plus rapidement à la lumière solaire.

ès un mois d'insolation, la portion détruite s'élevait à 80 pour 100; is il est très probable que l'action irait jusqu'au bout, puisqu'elle n'est limitée par la réaction inverse. Les radiations lumineuses efficaces se ouvent dans le violet et surtout dans le bleu; leur influence diminue ès rapidement par le passage de la lumière à travers des milieux transrents (Lemoine).

Les dissolutions aqueuses d'acide iodhydrique sont, au contraire, inécomposables par la lumière.

L'acide iodhydrique gazeux mélangé d'air ou d'oxygène s'altère même ans l'obscurité. Cet effet est dû à une oxydation :

$$[2IH + O = H^2O + 2I]$$
$$IH + O = HO + I.$$

Le même phénomène se produit avec les solutions aqueuses, et il est d'autant plus prononcé que celles-ci sont plus concentrées. Le chlore et le brome décomposent l'acide iodhydrique gazeux ou dissous, en mettant l'iode en liberté; si les deux premiers corps sont en excès, ils s'unissent à l'iode ou l'oxydent aux dépens de l'oxygène de l'eau :

$$IH + Cl = ClH + I,$$
$$IH + Cl^2 = ClH + ICl.$$

$$[IH + Cl^6 + 3H^2O = IO^3H + 6ClH]$$
$$IH + Cl^6 + 6HO = IO^5HO + 6ClH.$$

Une solution concentrée d'acide iodhydrique, chauffée à 160° pendant 4 heures avec du phosphore rouge, fournit de l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré.

Le soufre est converti en hydrogène sulfuré,

$$[S + 2IH = 2I + SH^2].$$

Le sélénium fournit de l'hydrogène sélénié,

$$[Se + 2IH = 2I + SeH^2].$$

L'acide iodhydrique aqueux très concentré agit de même sur le soufre et sur le sélénium ; une solution moins forte exige en même temps le concours de la chaleur.

Un grand nombre de métaux décomposent l'acide iodhydrique, en donnant un iodure et de l'hydrogène libre. Les iodures métalliques étant des composés exothermiques, tandis que l'acide iodhydrique est endothermique, cette réaction se prévoit facilement.

M. Hautefeuille a étudié l'action de *l'acide iodhydrique* sur quelques chlorures et sulfures (*Bull. de la Soc. chim.*, *t.* VII, p. 198); il décompose

à froid, avec dégagement de chaleur, les trichlorures de phosphore et d'arsenic, en donnant du gaz chlorhydrique et des iodures de phosphore et d'arsenic cristallisés :

$$PhCl^3 + 3IH = PhI^3 + 3ClH,$$
$$AsCl^3 + 3IH = AsI^3 + 3ClH.$$

Le chlorure de titane est converti en iodure,

$$[TiCl^4 + 4IH = TiI^4 + 4ClH].$$

Avec le chlorure de soufre on obtient de l'acide chlorhydrique, de l'hydrogène sulfuré, et de l'iode ou de l'iodure de soufre comme terme intermédiaire.

Les travaux de Lautemann, V. de Luynes, Kékulé, et surtout ceux de M. Berthelot, ont mis en lumière le parti avantageux que l'on peut tirer de l'acide iodhydrique comme réducteur et comme source d'hydrogène naissant, dans les réactions de la chimie organique. Employé en excès et en solution très concentrée, d'une densité égale à 2, il désoxyde complètement la plupart des matières organiques et fixe de l'hydrogène sur le résidu, de manière à le ramener à l'état de carbure saturé. En ménageant davantage son action, on peut arriver à des termes intermédiaires intéressants. Ces réactions trouveront mieux leur place dans la chimie du carbone.

Usages. — L'acide iodhydrique n'a que des usages de laboratoire. Il sert surtout comme réducteur très énergique.

Analyse. — L'acide iodhydrique ne pouvant être manié sur le mercure, la détermination directe de sa composition exige quelques précautions spéciales.

Dans un tube on introduit préalablement une ampoule en verre remplie de mercure et fermée. Le tube est étranglé à la partie supérieure, puis rempli par un courant prolongé d'acide iodhydrique, enfin fermé à la lampe. En cassant alors l'ampoule et en chauffant légèrement pour favoriser la réaction, on trouve que le volume d'hydrogène restant est égal à la moitié du volume gazeux employé. Enfin, si de 4,443, densité du gaz iodhydrique, nous retranchons la demi-densité de l'hydrogène, 0,0347, la différence 4,4083 est très approchée de la demi-densité de la vapeur d'iode, 4,358.

Aucun doute n'est donc possible sur la constitution de ce corps; elle est identique à celle de l'acide chlorhydrique.

Le gaz iodhydrique se reconnaît : 1° à sa grande solubilité dans l'eau et aux fumées épaisses qu'il développe au contact de l'air ; 2° par la coloration brun-violacé qui se forme lorsqu'on y introduit quelques *bulles* de chlore.

Les solutions d'acide iodhydrique précipitent par le nitrate d'argent; le précipité est jaune et insoluble dans l'ammoniaque caustique.

Le caractère le plus sensible est fondé sur le déplacement de l'iode par le chlore, et sur la coloration très marquée que l'iode libre communique soit à l'empois d'amidon (bleue), soit à un globule de sulfure de carbone (violette) que l'on agite avec le liquide additionné d'eau de chlore non employée en excès. Les iodures solubles se comportent de même, mais sont neutres aux réactifs.

Le dosage de l'acide iodhydrique s'effectue, comme celui des iodures solubles, en le transformant par double échange en iodure d'argent, que l'on pèse.

Deuxième groupe. — Composés hydrogénés de la famille de l'oxygène.

Ils forment deux séries. L'une renferme des corps dont la composition en volumes gazeux et en atomes est exprimée par la formule

$$H^2 R = 2 \text{ volumes gazeux,}$$

R étant égal à O, S, Se, Te. La seconde comprend deux termes seulement, l'eau oxygénée $H^2 O^2$, et le persulfure d'hydrogène $H^2 S^2$ ou $H^2 S^3$.

Les composés de la première série, eau $H^2 O$, hydrogène sulfuré $H^2 S$, hydrogène sélénié $H^2 Se$, hydrogène telluré $H^2 Te$, se forment tous directement et d'autant plus facilement que le poids atomique de l'élément uni à l'hydrogène est moins élevé. Ces résultats sont d'accord avec la chaleur de formation. Il est remarquable que l'acide sélenhydrique, qui prend naissance avec absorption de chaleur, puisse se produire par combinaison directe; l'acide iodhydrique nous a déjà fourni un exemple de ce genre.

$H^2.O$	donnant	H^2O	en vapeur	dégage	29100	calories,
$H^2.S$	—	H^2S	gazeux	dégage	2300	—
$H^2.Se$	—	H^2Se	—	absorbe	2700	—
$H^2.Te$	—	H^2Te	—	?	?	

La chaleur dissocie chacun de ces composés; la proportion des gaz libres à une température donnée est d'autant plus grande que le poids moléculaire est plus élevé. Ainsi, à 440°, la proportion des gaz libres est

Pour l'eau	0	pour 100.
Pour l'hydrogène sulfuré.	7	—
Pour l'hydrogène sélénié.	47	—

L'eau et les acides sulfhydrique, sélénhydrique et tellurhydrique se

forment encore par double décomposition, lorsqu'un hydracide de la famille du chlore, ou un oxacide hydraté tel que l'acide sulfurique SO^4H^2, est mis en présence de certains oxydes, sulfures, séléniures ou tellurures métalliques :

$$2ClH + M^2O = 2ClM + H^2O,$$
$$SO^4H^2 + M^2S = SO^4M^2 + H^2S.$$

Beaucoup de métaux, en présence des composés du type H^2R, mettent l'hydrogène en liberté et s'unissent à R. La température à laquelle la réaction a lieu et la possibilité du phénomène dépendent à la fois de la nature du métal et de celle du corps H^2R. Ainsi l'argent décompose l'hydrogène sulfuré, tandis qu'il est sans action sur l'eau. La comparaison des chaleurs de combinaison permet, dans une certaine mesure, de prévoir le sens du phénomène.

L'eau a une réaction neutre, les trois autres composés sont à réactions faiblement acides, et offrent entre eux plus d'analogies qu'avec l'eau.

En prenant l'hydrogène sulfuré comme exemple, les phénomènes chimiques que nous énoncerons s'appliqueront aussi aux acides sélénhydrique et tellurhydrique ; il suffira de remplacer S par Se ou Te. Mis en présence de certains composés métalliques, l'hydrogène sulfuré échange la totalité de son hydrogène contre du métal :

$$SH^2 + M^2O = SM^2 + H^2O, \quad (1)$$
$$SH^2 + 2ClM = SM^2 + 2ClH, \quad (2)$$
$$SH^2 + SO^4Cu = SCu + SO^4H^2. \quad (3)$$

La réaction (2) est comparable à celle de l'eau sur certains chlorures.

Les oxydes alcalins ou alcalino-terreux, mis en présence de l'hydrogène sulfuré, ne donnent lieu qu'à une substitution partielle à l'hydrogène. On a

$$SH^2 + M^2O = SHM + MHO,$$
$$2[H^2S + Ca_{\prime\prime}O] = Ca_{\prime\prime}H^2S^2 + Ca_{\prime\prime}H^2O^2.$$

Cette réaction est parallèle à celle de l'eau sur les mêmes oxydes :

$$OH^2 + M^2O = OHM + MHO.$$
$$2[H^2O + Ca_{\prime\prime}O] = Ca_{\prime\prime}H^2O^2 + Ca_{\prime\prime}H^2O^2.$$

En présence des hydrates alcalins ou alcalino-terreux l'acide sulfhydrique se comporte donc comme le ferait un acide monobasique ; la réaction s'arrête à la production d'un composé MHS, sulfhydrate de sulfure. Les recherches thermochimiques de M. Thomsen s'accordent avec ce résultat. En règle générale, il a constaté que les acides monobasiques dissous dans un excès d'eau et additionnés de soude caustique étendue donnent *lieu à un dégagement* de chaleur qui croît proportionnellement avec la

ose d'alcali jusqu'à 1 molécule pour 1 molécule d'acide, tandis qu'avec s acides polybasiques la proportionnalité se continue jusqu'à un ombre de molécules d'alcali égal au degré de basicité de l'acide. 'hydrogène sulfuré aqueux se comporte comme un acide monobasique.

Pour H^2SAq	l'addition de	$1/2(NaH\theta Aq)$	donne	3900	calories,
—	—	$(NaH\theta Aq)$	—	7700	—
—	—	$2(NaH\theta Aq)$	—	7800	—

Inversement, lorsqu'on dirige un courant d'hydrogène sulfuré dans de a soude caustique étendue, la chaleur croît proportionnellement à la uantité du gaz absorbé jusqu'à concurrence de 1 molécule pour 1 molécule de soude ; un excès d'hydrogène sulfuré ne révèle plus que la haleur correspondante à la dissolution dans l'eau pure :

$NaH\theta Aq + SH^2$	donne	12490	calories,
$SH^2 + Aq$	—	4760	calories,
par conséquent $NaH\theta Aq + SH^2Aq$	—	7730	calories,

nombre identique au résultat donné plus haut.

De même, le mélange du composé $NaHSAq$ avec $NaH\theta Aq$ ne provoque plus qu'un dégagement insignifiant de chaleur, 64 calories.

Des résultats analogues s'observent avec l'ammoniaque et la baryte.

En présence de l'eau, l'acide sulfhydrique se comporte donc comme un acide monobasique, et les composés $MHSAq$ peuvent seuls exister, M étant un métal alcalin ou alcalino-terreux.

Thomsen admet, d'après cela, que l'acide sulfhydrique a une constitution représentée par la formule $H.HS$; par analogie, l'eau serait $H.H\theta$.

Les éléments halogènes agissent sur les composés H^2R en s'emparant de l'hydrogène et en mettant R en liberté, à moins qu'ils ne soient en excès ; dans ce cas ils peuvent s'unir secondairement à R. Le fluor, le chlore et le brome décomposent l'eau ; les mêmes éléments, ainsi que l'iode, réagissent sur les acides sulfhydrique, sélénhydrique et tellurhydrique : le chlore et le brome peuvent, en surplus, s'unir au soufre, au sélénium et au tellure. L'iode est sans action sur le soufre.

L'eau oxygénée $H^2\theta^2$ et le bisulfure d'hydrogène H^2S^5 se placent naturellement l'un à côté de l'autre. Leurs conditions de formation sont les mêmes, ainsi que leur mode de décomposition et les circonstances qui la provoquent :

$$Ba\theta^2 + 2ClH = BaCl^2 + H^2\theta^2,$$
$$CaS^5 + 2ClH = CaCl^2 + H^2S^5,$$
$$H^2\theta^2 = \theta + H^2\theta,$$
$$H^2S^5 = S^2 + H^2S.$$

Eau ou protoxyde d'hydrogène. — [H^2O] = 18 ou HO = 9.

Pendant longtemps et jusqu'à la fin du siècle dernier, on s'est formé sur la nature de l'eau les idées les plus fausses et les plus variées. Hippocrate y voyait le principe essentiel et nutritif des êtres vivants ; la plupart des philosophes anciens l'envisageaient comme un élément.

Au début de sa carrière scientifique, Lavoisier eut à combattre une opinion assez généralement accréditée. Depuis les travaux de Boyle et de Marggraff, on croyait à la transformation de l'eau en terre. Lavoisier démontra par des pesées rigoureuses que le résidu de l'évaporation d'une eau pure, bouillie quelque temps dans un vaisseau en verre, est fourni par les parois du vase, qui perd une partie de son poids égale à celui de la terre obtenue.

Les études sur la combustion et la détonation du gaz inflammable dégagé par l'action des acides sur le fer amenèrent peu à peu les savants à se former une opinion exacte sur la constitution de l'eau. Les faits relatifs à cette découverte ont été établis par divers chimistes, et notamment par Cavendish, mais leur véritable interprétation est due à Lavoisier.

Dès 1700, Lémery se préoccupait de la détonation d'un mélange d'air et de gaz inflammable (hydrogène). En 1766, Cavendish reconnut entre quelles limites de composition le mélange détone : 11 parties d'hydrogène alliées à moins de 2 parties ou volumes d'air brûlent sans explosion au contact d'une nouvelle quantité d'air, tandis qu'un mélange de 1 partie de gaz inflammable avec plus de 9 parties d'air refuse de détoner et de brûler ; entre ces deux extrêmes la détonation a toujours lieu. Après la découverte de l'oxygène (1774), Priestley observa que ce gaz, mélangé à l'hydrogène, donne lieu à une explosion plus énergique que l'air ; l'effet le plus intense s'obtient avec 2 volumes d'hydrogène pour 1 volume d'oxygène. Scheele constata un peu plus tard que, par suite de la combustion d'un mélange d'hydrogène et d'air ou d'oxygène, il se produit une diminution de volume (1777 à 1778).

Les principaux traits du phénomène se trouvaient ainsi esquissés ; mais il restait à déterminer la nature du produit de la combustion. Macquer et de la Metherie (1776), après avoir mis le feu à une bouteille remplie d'hydrogène, avaient placé au-dessus de la flamme une soucoupe en porcelaine et reconnu la formation d'un dépôt de gouttelettes semblables de l'eau.

De son côté, Lavoisier, guidé par sa théorie sur la combustion, instituait, dès 1777, des expériences en vue de rechercher le produit de la *combinaison* du gaz inflammable avec l'oxygène ; mais, préoccupé par

l'idée trop exclusive de la nature acide de tous les composés oxygénés et s'attendant à rencontrer soit de l'acide sulfureux, soit de l'acide carbonique, il ne prit pas, au début, la précaution d'éliminer l'humidité de ses gaz, et n'aboutit d'abord qu'à des résultats négatifs[1], laissant à d'autres le temps de le devancer.

Dans une lettre publiée en 1781, Warltire fait savoir à Priestley qu'il a observé, comme lui, la production d'humidité lors de l'explosion d'un mélange d'air et d'hydrogène secs, en vase clos. Embarrassé par l'explication de ce fait, Priestley soumit la question à Watt, qui formula son opinion en disant que l'eau devait être considérée comme une combinaison d'oxygène et de phlogistique[2].

Les travaux de Cavendish sur la nature de l'eau ne parurent qu'après ceux de Lavoisier et la lettre de Watt; mais il est certain que, dès 1781, il avait trouvé : que 423 mesures d'hydrogène phlogistiquent 1000 mesures d'air (210 mesures d'oxygène) ; que l'hydrogène et l'oxygène mélangés en proportions convenables disparaissent presque entièrement sous l'influence de la combustion, en donnant comme produit unique de l'eau contenant quelquefois des traces d'acide nitrique. La formation de ce dernier corps compliquait un peu la réaction et prolongea les recherches de Cavendish, pour le conduire plus tard à la découverte de la combinaison directe de l'azote et de l'oxygène. Le savant anglais expliquait ses résultats en considérant l'eau comme une combinaison d'oxygène et de phlogistique, le gaz combustible étant lui-même soit du phlogistique pur, soit du phlogistique déjà uni à de l'eau ; une seconde hypothèse consistait à envisager l'hydrogène comme de l'eau déphlogistiquée.

Tel était l'état de la question lorsqu'elle fut reprise par Lavoisier, informé par Blagden des résultats de Cavendish. Le 24 juin 1773, en présence de plusieurs savants, Lavoisier et Laplace enflammèrent et firent brûler un jet d'hydrogène sec dans une atmosphère d'oxygène contenue dans un grand ballon et convenablement renouvelée. Après avoir consommé toute la provision des gaz renfermés dans deux gazomètres, ils obtinrent 15^{gr},608 d'eau pure. Le même essai fut répété plus tard sur une plus grande échelle par Lavoisier et Meusnier. Enfin, en 1790, Séguin, Fourcroy et Vauquelin brûlèrent 55^{gr},02 d'hydrogène, en consommant 329^{gr},838 d'oxygène; ils obtinrent 384^{gr},819 d'un liquide offrant tous les caractères de l'eau pure. On peut répéter en petit cette expérience au moyen de l'appareil de la figure 15.

Ces synthèses fixaient définitivement la composition qualitative de l'eau et donnaient, en outre, une idée approchée des proportions de combi-

1. Expériences faites avec Bucquet en 1777 et avec Gingembre pendant l'hiver de 1781 à 1782.
2. Lettre de Watt, publiée en 1784.

naison de l'hydrogène et de l'oxygène. Lavoisier avait cherché à
miner ces proportions par une autre expérience, consistant à br

Fig. 15. — Synthèse de l'eau par la combustion de l'hydrogène.

fer chauffé au rouge dans de la vapeur d'eau ; il se dégage de
gène et il se forme de l'oxyde magnétique de fer. 100 parties d'e
nèrent 15 parties d'hydrogène et le fer augmenta, en s'oxyd
85 parties (fig. 16).

Fig. 16. — Expérience de Lavoisier. — Décomposition de la vapeur d'eau par le fe

La *composition quantitative de l'eau* a été établie depuis a
rigueur bien plus grande par la synthèse et par l'analyse.

1° *Synthèse.* — Dans un eudiomètre sur le mercure, on i
un volume connu d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène comp
vant un rapport déterminé. Après la détonation provoquée par l'
et le refroidissement, on mesure le résidu gazeux, et l'on const
ne renferme plus que l'un des deux gaz initiaux, dont la nature

de la composition du mélange et dont le volume permet de calculer les rapports de combinaison.

Supposons, par exemple, que la détonation ait porté sur 100 volumes d'un mélange à volumes égaux d'hydrogène et d'oxygène; le résidu mesuré à la même température et à la même pression occupera 25 volumes et sera de l'oxygène pur. On en conclut que 50 volumes d'hydrogène ont utilisé 25 volumes d'oxygène (fig. 17).

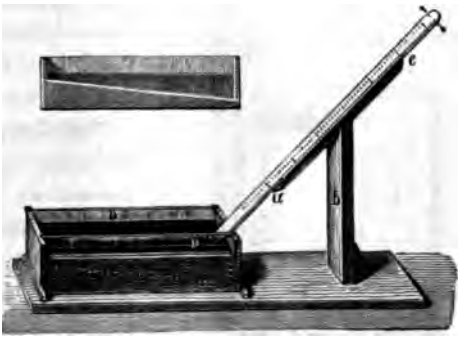


Fig. 17. — Synthèse de l'eau.

La densité de la vapeur d'eau supposée ramenée par le calcul à 0° et à 760 millimètres de pression étant 0,622, on démontre facilement qu'il y a contraction d'un tiers lorsqu'on passe des éléments libres à l'eau en vapeur. En effet, la densité de l'hydrogène 0,0692, augmentée de la demi-densité de l'oxygène 0,5525, conduit à la densité de la vapeur d'eau 0,6217.

En d'autres termes, 1 volume d'hydrogène, en s'unissant à 1/2 volume d'oxygène, donne 1 volume de vapeur d'eau.

Les figures 18 et 19 représentent l'eudiomètre dont se sert M. Hofmann pour les démonstrations de cours et qui permet de répéter très rapidement devant un auditoire l'expérience précédente, les gaz pouvant être ramenés instantanément à la même pression, avant et après la détonation.

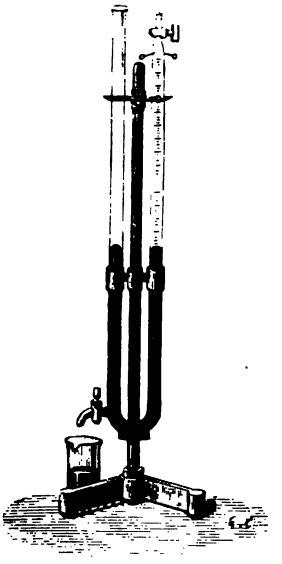


Fig. 18. — Eudiomètre de M. Hofmann. — Vue d'ensemble.

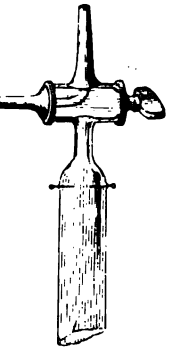


Fig. 19. — Eudiomètre de M. Hofmann. — Détails de la partie supérieure.

Si l'on fait détoner un mélange de 1 volume d'hydrogène avec 1/2 vo-

lume d'oxygène, dans un eudiomètre assez long pour n'opérer que sous des pressions faibles de 10 à 15 centimètres, et si l'on enveloppe l'extrémité du tube qui correspond au gaz avec un manchon en verre dans lequel circule de la vapeur d'eau à 100°, l'eau formée intérieurement restera à l'état de gaz et son volume occupera les 2/3 du volume primitif.

Fig. 20. — Synthèse de l'eau par M. Dumas.

Berzélius, puis M. Dumas, et enfin Erdmann et Marchand ont établi la composition de l'eau par la pesée de celle qui prend naissance lorsqu'on réduit un poids connu d'oxyde de cuivre par de l'hydrogène pur et sec. La perte éprouvée par l'oxyde donne la quantité d'oxygène contenue dans l'eau de synthèse.

Voici quelques détails sur les expériences de M. Dumas, qui sont les plus exactes (fig. 20) :

L'hydrogène est préparé par l'action de l'acide sulfurique pur et étendu sur le zinc, dans un flacon à trois tubulures muni de deux tubes de dégagement; l'un, courbé à deux angles droits, plonge dans une éprouvette remplie de mercure et joue le rôle de soupape de sûreté; l'autre communique par l'intermédiaire d'un robinet avec une série de tubes en U, de près d'un mètre de longueur, contenant des substances destinées à la purification du gaz. Les premiers de ces tubes en U sont remplis de fragments de verre humectés avec des solutions de nitrate de plomb et de sulfate d'argent, afin d'absorber l'hydrogène sulfuré et l'hydrogène arsénié; viennent ensuite des tubes à ponce imbibée de potasse caustique concentrée, des tubes à fragments de potasse caustique et enfin des tubes dessiccateurs à ponce sulfurique ou à acide phosphorique anhydre. Lorsqu'on dessèche avec l'acide sulfurique, il convient de refroidir pour éviter la réduction et la production d'acide sulfureux. Après cela, l'hydrogène pur et sec passe dans un ballon A en verre dur, contenant l'oxyde de cuivre et chauffé avec une

lampe. Ce ballon communique de l'autre côté avec le ballon B et une série de tubes dessiccateurs, destinés à recueillir et à retenir la totalité de l'eau formée.

Les opérations se succèdent dans l'ordre suivant :

1° Dégagement prolongé d'hydrogène dans l'appareil, pour en balayer l'air;

2° Pesée du ballon à oxyde de cuivre, le vide étant fait;

3° Pesée des appareils B destinés à retenir l'eau ;

4° Ajustement des pièces de l'appareil;

5° Réduction ;

6° Refroidissement dans un courant d'hydrogène ;

7° Pesée du ballon A froid et vide;

8° Balayage de l'hydrogène des appareils B par de l'air sec;

9° Pesée des appareils à eau.

D'après les résultats trouvés, on peut affirmer que la quantité d'hydrogène qui se combine à 8000 grammes d'oxygène est comprise entre 1001 et 1003 grammes.

En suivant la même méthode, mais avec des précautions moins minutieuses, Erdmann et Marchand sont arrivés aux mêmes conclusions.

2° *Analyse.*— La décomposition de l'eau par un courant électrique con-

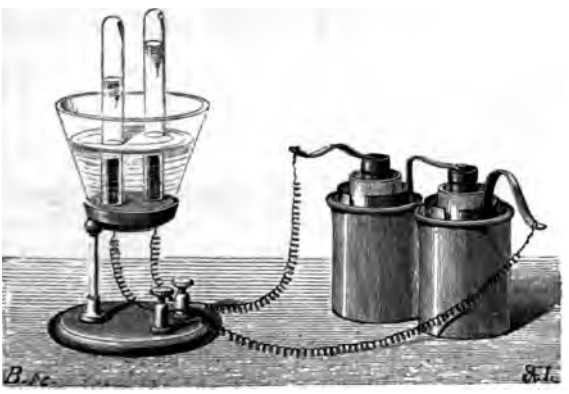


Fig. 21. — Voltamètre ordinaire.

duit à des résultats identiques. Le voltamètre qui sert généralement à cette expérience se compose d'un vase en verre ouvert par en haut et percé à la partie inférieure de deux orifices dans lesquels passent et sont mastiqués les bouts de deux gros fils de platine faisant saillie au-dessus du fond. Les extrémités externes de ces fils peuvent être mises en communication avec les pôles d'une pile de Bunsen de deux ou trois éléments. Le *vase est rempli d'eau acidulée* à l'acide sulfurique, à *10 pour 100 environ (fig. 21).*

Dès que le courant passe, l'hydrogène se dégage sous la forme de petites bulles le long du fil négatif, et l'oxygène apparaît au pôle positif; on peut donc recevoir et mesurer chaque gaz isolément en recouvrant les fils avec des cloches graduées remplies d'eau acidulée. Le volume de l'hydrogène est double de celui de l'oxygène, quel que soit le moment où l'on arrête l'expérience; cependant on constate généralement un léger déficit d'oxygène, attribué à la formation d'un peu d'eau oxygénée ou d'acide persulfurique et à la solubilité de ce gaz dans l'eau. On diminue cette perte en opérant à chaud.

M. W. Hofmann démontre la composition en volumes de l'eau d'une

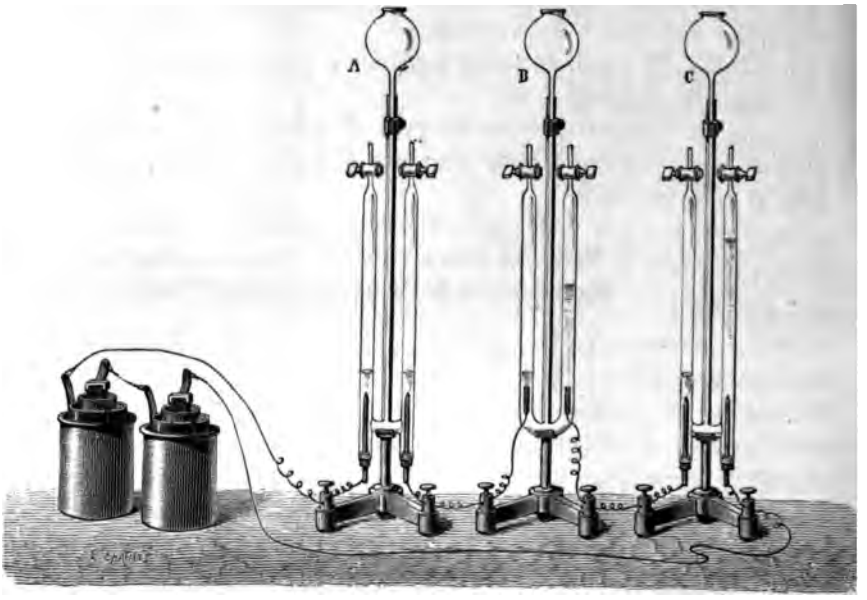


Fig. 22. — Voltamètre de M. Hofmann ou appareil destiné à l'électrolyse de l'eau.

façon très élégante et propre à frapper les yeux du public. Il se sert, à cet effet, d'un voltamètre semblable à celui qui a été décrit lorsqu'il a été question de l'analyse de l'acide chlorhydrique. Les électrodes, au lieu d'être en charbon de cornue, sont en platine (fig. 22).

L'oxygène et l'hydrogène recueillis simultanément dans une cloche unique constituent le gaz tonnant de la pile. Ce gaz, s'il est bien préparé, brûle sans résidu dans un eudiomètre; on en fait un fréquent usage dans l'analyse eudiométrique, pour élever la température de détonation d'un mélange combustible. Pour l'obtenir facilement pur à volonté, l'appareil du gaz de la pile de Bunsen est très *commode (fig. 23).*

Un tube, fermé par en bas, porte, soudés dans ses parois latérales, vers le milieu de sa hauteur, deux fils de platine auxquels sont fixées intérieurement deux lames minces *aa* de même métal, servant d'électrodes; les extrémités extérieures des fils sont assez longues pour être facilement mises en communication avec les pôles d'une pile. Le tube électrolyseur, aux trois quarts rempli d'eau acidulée au dixième avec de l'acide sulfurique pur, est maintenu froid par immersion dans un liquide mauvais conducteur, tel que l'alcool, contenu dans une éprouvette C qui sert en même temps de support; à deux centimètres environ de son bord supérieur, le tube électrolyseur est régulièrement étranglé, et dans la partie rétrécie s'engage l'extrémité d'un petit tube de dégagement *ed*, rodé sur l'étranglement. Trois petites boules sont soufflées dans la branche horizontale de ce tube; on y introduit un peu d'acide sulfurique concentré, à travers lequel barbotte le gaz de la pile, et qui sert à la fois de fermeture hydraulique et de moyen de dessiccation. L'espace annulaire qui sépare l'extrémité rodée du tube de dégagement et l'extrémité libre du tube électrolyseur reçoit également de l'acide sulfurique, pour rendre l'occlusion complète.

Fig. 23. — Appareil de M. Bunsen pour le gaz de la pile.

Avant de recueillir le gaz de la pile, on laisse marcher l'appareil pendant une demi-heure, afin d'expulser tout l'air dissous dans le liquide ou formant l'atmosphère supérieure. Cette précaution n'est plus utile une fois que l'électrolyseur a fonctionné.

L'électrolyse de l'eau ne réussit qu'en présence d'une quantité convenable de potasse, de soude ou d'acide sulfurique dissous. On a généralement admis que ces corps agissent en rendant le liquide conducteur du courant; d'après M. Bourgoin (*Bull. de la Soc. chim.*, t. X, p. 200, et t. XVII, p. 244), l'eau n'intervient que comme dissolvant, et l'apparition de l'hydrogène et de l'oxygène est due à la décomposition de l'hydrate alcalin ou de l'acide sulfurique. Celle-ci se ferait

conformément aux équations :

$$\left[\begin{array}{c} KH\theta = \overline{K}H + \overset{+}{\theta} \\ KH + H^2\theta = KH\theta + H^2 \\ SO^4H^2 + 2H^2\theta = [S\theta^3 \overset{+}{+} O^3] + \overline{H}^6 \end{array}\right]$$

ou

$$KHO^2 = \overline{K}H + \overset{+}{O^2},$$
$$KH + 2HO = KOOH + H^2,$$
$$SO^3 . 3HO = (SO^3 \overset{+}{+} O^3) + \overline{H}^3.$$

En séparant les deux électrodes par une cloison percée qui oppose au mélange mécanique du liquide un obstacle sérieux, on constate une accumulation progressive d'acide sulfurique ou d'alcali au pôle positif ou au pôle négatif; cet effet ne peut s'expliquer en admettant que l'eau seule est décomposée.

Suivant MM. J. H. Gladstone et A. Tribe (*Chem. News*, t. XXVI, p. 109), la décomposition de l'eau par deux métaux réunis par un fil conducteur et faisant l'office d'un élément est facilitée par une élévation de température. Ainsi une lame de zinc couverte de cuivre spongieux précipité a donné en une heure $1^{cc},1$ à $2^{o},2$ et $528^{cc},0$ à 98°.

L'électrolyse de l'eau par la pile est plus facile avec des électrodes en zinc qu'avec des lames de platine; en prenant une électrode positive en zinc et une électrode négative en platine l'effet est plus considérable, tandis qu'il est très petit en renversant le sens du courant. Dans les deux premiers cas on n'obtient que de l'hydrogène; l'oxygène se fixe sur le zinc, et l'on comprend que l'intensité du courant soit augmentée par cette nouvelle action chimique.

Propriétés physiques. — Les propriétés physiques de l'eau ont été étudiées avec d'autant plus de soin qu'elles offrent une importance capitale dans l'explication d'une foule de phénomènes naturels; celles de la glace servent de base à la théorie des glaciers. L'eau n'a ni saveur ni odeur appréciables. Vue en petites masses, elle paraît incolore; mais, traversée sur une certaine épaisseur par les rayons lumineux, elle en absorbe une fraction et révèle une coloration bleue manifeste. Cette coloration se remarque particulièrement dans l'eau transparente de certains lacs, le lac de Garda par exemple; dans d'autres localités elle est masquée et altérée par la présence de matières étrangères.

Le protoxyde d'hydrogène a une tension de vapeur sensible, même à d'assez basses températures; on peut donc dire qu'au-dessous de zéro il est solide ou gazeux, sauf les cas de surfusion; au-dessus de zéro, il est liquide ou gazeux.

Sorby a reconnu (*Philos. Mag.*, (4), t. XVIII, p. 105) que l'eau renfer-

mée dans des tubes capillaires fins peut être abaissée à — 15° ou à — 16° sans se congeler, pourvu que ces tubes soient isolés; s'ils sont en communication avec un réservoir plus grand, la congélation a lieu à 0°. Comme il est difficile d'observer directement la congélation dans ces conditions, Sorby s'est servi de lumière polarisée et d'un analyseur éteignant la lumière transmise avant la congélation; au moment où celle-ci a lieu, on voit apparaître une coloration sensible. A — 17°, elle se produit toujours. Ces faits ont de l'intérêt au point de vue de la physiologie végétale; ils expliquent pourquoi les plantes peuvent résister à un milieu où la température est bien inférieure à 0°.

Fig. 24. — Apparences cristallines du givre et de la neige.

Le glace ne retient plus de gaz en dissolution; lorsqu'elle a été fondue sous l'huile, son ébullition a lieu au-dessus de 100°, et se fait si brusquement que le contenu du vase est projeté violemment au dehors.

L'eau solide offre tantôt l'aspect de masses transparentes, d'apparence homogène, comme la glace qui se forme à la surface d'un bassin en hiver et celle des glaciers; tantôt elle se présente en arborescences cristallines plus ou moins nettes, comme dans le givre et les flocons de neige (fig. 24).

Les figures 25 et 26 donnent une idée de l'apparence des flocons de neige et de givre vus à la loupe. Ce sont des agglomérations régulières de petits cristaux dérivant du système hexagonal.

La glace transparente est elle-même constituée symétriquement. D'anciennes expériences de Brewster (*Poggendorff's Annalen*, t. XXXII, p. 399), confirmées par celles de M. Bertin (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXIX), ont montré que la glace est biréfringente, à un axe optique perpendiculaire à la surface des plaques formées lentement dans une eau tranquille. M. Bertin a de plus démontré que la glace de la partie inférieure des glaciers offre toujours son axe optique orienté perpendiculairement à la surface, tandis que dans les névés supérieurs les axes des cristaux sont dirigés dans tous les sens.

Dans certains cas, Brewster a pu constater la présence de sommets rhomboédriques à trois faces, faisant saillie au-dessus de la surface d'un glaçon. Smid d'Iéna (*Poggendorff's Ann.*, t. LV, p. 472) a vu des glaçons, soumis à un dégel très lent, se désagréger en cristaux rhomboé-

driques; M. Helmholtz a obtenu artificiellement de très beaux crista de glace en tirant parti du fait qu'un abaissement de pression est

Fig. 27. — Cristaux de neige.

compagné d'une élévation du point de congélation. On ferme le rol d'un ballon à vide, à moitié rempli d'eau, au moment où le liquid

Fig. 28. — Cristaux de neige.

en pleine ébullition et où la vapeur a chassé l'air du récipient. A refroidissement, l'eau ne supporte plus que la tension de la vapeur la température ambiante (fig. 27). Après avoir déterminé la con tion par immersion dans un mélange réfrigérant, on laisse la n s'échauffer et se liquéfier en partie; puis on immerge le ballon dan mélange à 0° d'eau et de glace fondante, et on l'y abandonne pendant sieurs jours; il se dépose, au fond du vase clos et au sein de l'eau liq

des cristaux de glace très nets et bien limités. Vu la diminution de pression, la congélation interne peut s'effectuer à une température où la glace extérieure soumise à la pression atmosphérique est en fusion.

Fig. 27. — Expérience de Helmholtz.

D'après l'ensemble des faits constatés, la forme cristalline de la glace rentre dans le système hexagonal. Cependant A. E. Nordenskjold a observé, dans le givre déposé à la surface d'une vitre, la température extérieure étant de — 8° à — 12°, des cristaux ayant la forme de parallélipipèdes droits, ne pouvant d'aucune manière être ramenés au système hexagonal, et dérivant soit du système rhombique (4e), soit du système tétragonal (2e). La glace serait donc dimorphe.

La belle expérience de Tyndall montre d'une façon remarquable la constitution symétrique de la glace. On dirige à travers une plaque

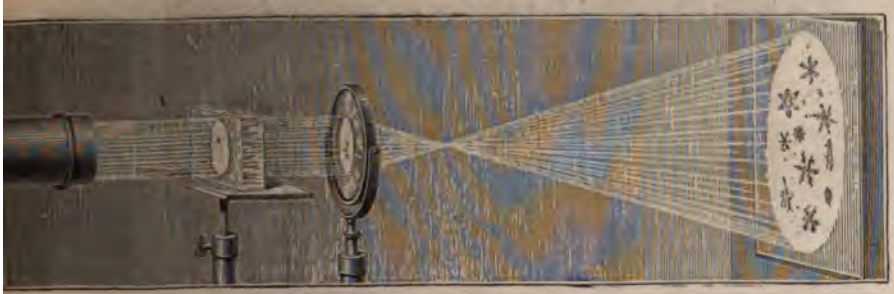


Fig. 28. — Expérience de M. Tyndall.

de glace un faisceau de rayons lumineux et calorifiques émanés d'une lampe électrique et rendus parallèles par leur passage à travers une lentille dont la source occupe le foyer. Une portion de la chaleur est absorbée par la glace et transformée en travail interne, qui dissèque pour ainsi dire les cristaux enchevêtrés et permet d'observer par simple projection de la lumière transmise sur un écran des cavités régulières remplies d'eau liquide (fig. 28).

Le glace se brise facilement sous l'influence d'un choc ; malgı elle est plastique et peut être amené à prendre des formes vari l'action d'une pression suffisamment forte. Un cylindre allon

Fig. 29. — Disque de glace avant la compression.

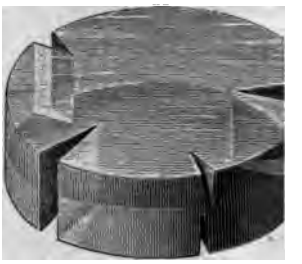


Fig. 30. — Le même disque après une co dans le sens de son axe.

que celui de la figure 92, est transformable en disque aplati (fi Les expériences de MM. Tyndall, Helmholtz et Tresca sont conc à cet égard.

Faraday observa le premier une propriété très curieuse de la connue sous le nom de *regélation*. Lorsqu'on presse l'un contre l même très légèrement, deux morceaux de glace à 0°, il se prod soudure complète et sans trace apparente. Ainsi les diverses piè de la figure 31 peuvent être réunies par pression de manière à l

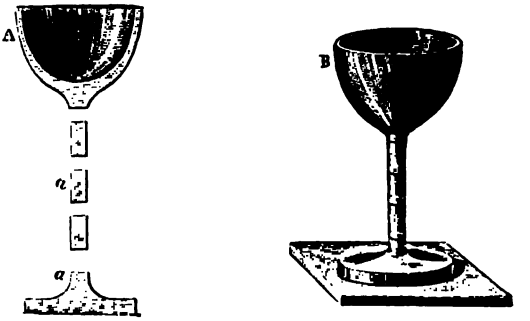


Fig. 31 et 32. — Pièces séparées de glace réunies par regélation.

la coupe B de la figure 32. Au moyen du cylindre creux en acie la figure 33, composé des deux pièces isolables B et C et du pisto A, on transforme facilement la neige en un bloc de glace transp *Tyndall* a fondé sur la regélation une partie de sa théorie des g

Les savants ne s'accordent pas tout à fait sur l'explication que l'on doit en donner. James Thomson et Clausius ont déduit de la théorie mécanique de la chaleur que le point de congélation de l'eau est abaissé par une augmentation de pression; à chaque atmosphère en plus correspondrait une diminution de 1/144 de degré Réaumur. Cette conséquence théorique a été vérifiée par les expériences de W. Thomson, frère de James. En soumettant un mélange d'eau et de glace à une pression de plus en plus forte, il a vu la température s'abaisser proportionnellement à l'augmentation de la pression et conformément aux prévisions du calcul. L'abaissement de température ne peut s'expliquer que par la liquéfaction d'une partie de la glace et par l'absorption consécutive de chaleur latente. La regélation ou la soudure de deux morceaux de glace appliqués l'un sur l'autre ou pressés l'un contre l'autre s'expliquerait, d'après cela, par la fusion momentanée d'une couche superficielle de glace comprimée, fusion qui aurait pour effet un abaissement de température au-dessous de 0°; lorsque la pression cesse d'agir, la couche d'eau liquide interposée se regèle instantanément et opère la soudure. Cette théorie, très séduisante, n'explique cependant pas tous les phénomènes de regélation, comme l'observe M. Tyndall, et notamment la soudure de fragments de glace nageant à la surface d'une eau tiède.

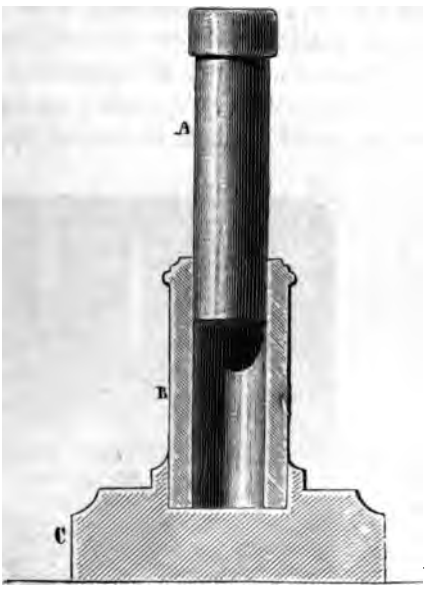


Fig. 55. — Appareil pour convertir la neige en glace par regélation.

La densité de la glace est plus faible que celle de l'eau liquide; comparée à l'eau à + 4° dont la densité est prise pour unité, la glace à 0° offre une densité de 0,918. Par suite, en se congelant, l'eau se dilate de 0,07 de son volume. Le travail interne qui détermine la dilatation de l'eau pendant son passage de l'état liquide à l'état solide commence déjà à + 4° au-dessus du point normal de solidification. A partir de cette température, l'eau liquide se dilate lentement, au lieu de continuer à se contracter par refroidissement. *Dans les cas* de surfusion, on a pu constater *que la dilatation continue jusqu'à* — 9°, et qu'alors la densité de

l'eau liquide est égale à 0,9983, c'est-à-dire supérieure à celle de l'eau solide à la même température.

A partir de + 4°, mais au-dessus, l'eau se dilate également, comme tous les corps qui s'échauffent. Il en résulte que l'eau liquide à + 4° offre un maximum de densité dont l'importance est considérable pour l'explication d'une foule de phénomènes telluriques.

La concentration qu'éprouve l'eau liquide en passant de 0° à 4° peut être facilement constatée et mise en opposition avec la dilatation d'au-

Fig. 34. — Appareil pour la démonstration du maximum de densité de l'eau.

tres liquides, tels que le mercure et l'alcool, dans les mêmes conditions. On prend trois ballons à cols étroits A, B, C (fig. 34). Le premier est rempli de mercure, le second d'alcool et le dernier avec de l'eau. Après avoir refroidi à 0° et marqué les niveaux dans les tubes capillaires, on laisse la température du bain ambiant s'élever lentement; on verra les colonnes du mercure et de l'alcool se déplacer dans le sens d'une dilatation, tandis que celle de l'eau s'abaisse jusqu'à ce que l'on ait atteint + 4°.

Nous avons dit plus haut que l'eau émet des vapeurs à toute température; le tableau suivant donne les tensions de la vapeur d'eau à divers degrés de l'échelle thermométrique.

Températures.	Tensions en millimètres.
− 30°	0,365
− 20°	0,841
0°	4,600
+ 10°	9,165
20°	17,391
30°	31,548
40°	54,906
50°	91,982
60°	148,791
70°	233,093
80°	354,643
90°	525,450
91°	545,778
92°	566,757
93°	588,406
94°	610,740
95°	633,778
	657,535
97°	682,029
98°	707,280
99°	733,385
100°	760,000

Regnault (*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XI, p. 273) calcule les forces astiques entre 0° et 100° au moyen de la formule d'interpolation de Biot

$$\log e = a + b\alpha_1^t + cb_1^t$$

ec les valeurs suivantes :

$$a = +4,7384380,$$
$$\log \alpha_1 = 0,006865036,$$
$$\log b_1 = \bar{1},9967249,$$
$$\log b = \bar{2},1340339,$$
$$\log c = 0,6116485.$$

Pour les basses températures, on se sert de la formule plus simple

$$e = a + b\alpha^t,$$

c

$$\log b = \bar{1},4724984,$$
$$\log \alpha = 0,0371566,$$
$$a = +0,01311765.$$

our les températures au-dessus de 100°, Regnault emploie la formule

$$\log e = a - b\alpha^x.$$
$$x = t - 100°,$$
$$\log \alpha = \bar{1},9977641,$$
$$\log b = 0,4692291,$$
$$a = +5,8267890.$$

La table suivante donne la tension en atmosphères pour des temp tures comprises entre 100° et 230°,9 :

Températures.	Atmosphères.	Températures.	Atmosphère
100°.	1	198°,8.	15
120°,6.	2	201°,0.	16
133°,9.	3	204°,9.	17
144°,0.	4	207°,7.	18
152°,2.	5	210°,4.	19
159°,2.	6	213°,0.	20
165°,3.	7	215°,5.	21
170°,8.	8	217°,9.	22
175°,8.	9	220°,3.	23
180°,3.	10	222°,5.	24
184°,5.	11	224°,7.	25
188°,4.	12	226°,8.	26
192°,1.	13	228°,9.	27
195°,5.	14	230°,9.	28

En vase clos l'eau ne peut pas bouillir, puisque l'on atteint rapi ment la tension maximum correspondant à la température à laquelle

Fig. 35. — Marmite de Papin.

porte le liquide. L'expérience de la marmite de Papin (fig. 35) est f dée sur ce principe.

Tout le monde connaît les belles expériences de M. Boutigny, d vreux, sur l'état sphéroïdal de l'eau projetée sur une surface mé lique rouge. Le liquide prend la forme d'un globule qui se promène s'évaporant lentement, et se trouve animé à certains moments d *mouvement vibratoire* qui lui fait prendre la forme d'une étoil

ranches régulièrement disposées autour du centre. D'après M. Boutigny, la température de l'eau sphéroïdale atteint 96°,5. M. de Luca, ayant constaté que l'iodure bleu d'amidon apparaît et se maintient dans le globule, en a conclu que la température devait être plus près de 50° que de 80°, puisque vers 80° l'iodure bleu d'amidon se décolore. M. Boutigny répond à cette critique que l'iodure garde sa couleur, même à 110°, tant qu'il reste de l'iode.

D'après M. Terreil, un vase ayant un fond en papier et qui contient de l'eau peut être chauffé directement sur une lampe dont la flamme lèche le papier, sans que celui-ci soit brûlé; l'eau n'entre pas en ébullition; l'évaporation du liquide à la surface du fond empêche la température de s'élever à 100°; en même temps, il y a endosmose des gaz à travers la membrane poreuse.

Propriétés chimiques. — Nous connaissons déjà en détail l'action de la chaleur et du courant électrique sur l'eau (voyez *Dissociation*, t. I, p. 157, et *Analyse de l'eau*, t. II, p. 59). L'étincelle électrique décompose également l'eau liquide ou en vapeur. M. Berthelot (*Bull. de la Soc. chim. de Paris*, t. XIII, p. 104) a étudié ce phénomène au point de vue des limites de la réaction. Il a opéré dans une éprouvette graduée, entourée d'un manchon où circulait de la vapeur d'eau, de manière à maintenir la totalité de l'eau contenue dans l'éprouvette à l'état gazeux, sous une pression de 60 à 65 centimètres de mercure. Sous l'influence d'une série d'étincelles, la décomposition de l'eau gazeuse, pas plus que celle de l'acide carbonique, ne tend vers aucune limite fixe.

100 volumes de gaz aqueux initial (réduits par le calcul à 0° et à 760 millimètres de mercure) ont donné :

Volume des gaz formés avec de fortes étincelles, après 10 secondes, 1,9; après 25 secondes, 1,1.

Volume des gaz formés avec des étincelles courtes et faibles, après 10 secondes, 1,5; après 25 secondes, 0,5.

Il y a donc décomposition partielle suivie de recomposition.

La présence d'un excès convenable d'eau à l'état de gaz empêche l'explosion d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène.

La réaction exercée par un *élément* sur l'eau rentre dans l'un des cas suivants :

1° L'élément s'unit à l'eau et donne un *hydrate*. Le chlore et le brome agissent ainsi à basse température.

2° L'élément décompose l'eau en raison de son affinité pour l'oxygène, ou pour l'hydrogène, ou pour ces deux corps simultanément.

3° L'action est nulle.

On peut prévoir ce qui doit *se passer* dans chaque cas particulier, en tenant *compte des chaleurs de combinaison*.

Ainsi les métaux n'ont que très peu de tendance à s'unir à l'hydrogène ; les quelques hydrures métalliques connus se décomposent facilement : on peut en conclure que, s'ils agissent sur l'eau, ce ne sera nullement en raison de leur affinité pour l'hydrogène. Il n'en est pas de même en ce qui touche leur affinité pour l'oxygène. Pour un grand nombre de métaux la chaleur moléculaire de formation des oxydes est supérieure à celle de l'eau ; l'expérience montre qu'ils décomposent l'eau avec dégagement d'hydrogène, d'autant plus aisément que leur chaleur de combustion est plus grande.

Un équivalent de zinc ou $32^{gr},5$ dégage en brûlant 42 700 calories.

Un équivalent d'hydrogène ou 1 gramme dégage en brûlant pour donner de l'eau en vapeur 29 100 calories.

La décomposition de la vapeur d'eau par le zinc ou par le fer est

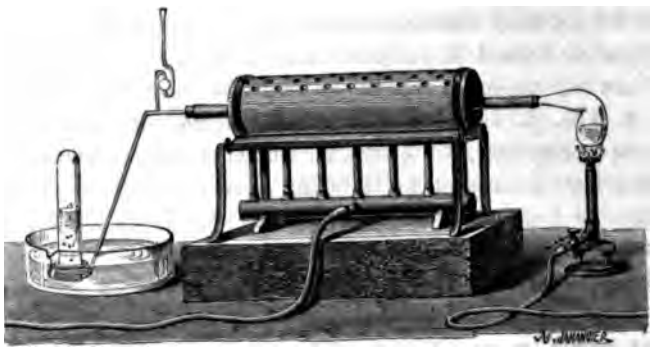


Fig. 36. — Décomposition de l'eau par le fer chauffé au rouge.

donc possible et probable. On réalise l'expérience au moyen de l'appareil de la figure 36.

Les chaleurs de combustion du cuivre (18 600), du mercure (15 300), de l'argent (3000) étant inférieures à celle de l'hydrogène, l'énergie du système final, s'il y avait décomposition, se trouverait supérieure à l'énergie du système initial, et nous avons vu que ces sortes de réactions sont difficiles à réaliser.

Les métaux alcalins et alcalino-terreux décomposent l'eau à froid ou à une température peu élevée, en donnant des hydrates ou plutôt des produits de substitution intermédiaire :

$$[H^2O + K = KHO + H]$$
$$2HO + K = KOHO + H.$$

Les chaleurs de formation de ces hydrates sont notablement supérieures à celle de l'eau :

$$K + O + HO = 69\,800,$$
$$Na + O + HO = 67\,800,$$
$$Ca + O + HO = 73\,200.$$

(Voyez pour plus de détails à ce sujet : la *Classification des métaux* d'après Thénard ; les *Chaleurs de combustion des métaux.*)

Les métaux qui, comme le zinc, ne décomposent l'eau qu'au rouge, agissent sur le liquide à froid lorsqu'on fait intervenir des actions électriques très faibles. Ainsi le zinc recouvert par précipitation d'une couche de cuivre spongieux décompose l'eau pure, en donnant de l'hydrate de zinc et de l'hydrogène très pur. On peut utiliser ce procédé pour obtenir ce gaz exempt de produits odorants.

Parmi les métalloïdes, le fluor (?), le chlore et le brome décomposent la vapeur d'eau au rouge et mettent l'oxygène en liberté en donnant des hydracides. L'interprétation thermochimique de ces réactions est plus délicate que les précédentes. La chaleur de formation de l'acide chlorhydrique gazeux n'est que de 22 000 calories ; celle de l'acide bromhydrique est de 9500 calories ; elles sont donc inférieures à la chaleur de formation de l'eau. Si l'on admet, au contraire, que dans le tube chauffé au rouge, à travers lequel circulent le chlore ou la vapeur de brome et l'eau, il puisse se former des hydrates d'acide chlorhydrique ou d'acide bromhydrique, le sens des données thermiques serait modifié, et la réaction du chlore sur l'eau deviendrait exothermique. Ce n'est là qu'une hypothèse qui nous semble hasardée.

M. Corenwinder a observé depuis longtemps que la vapeur d'eau mélangée à de la vapeur de soufre et passant sur de la pierre ponce chaude fournit de l'hydrogène sulfuré. Suivant J. Myers (*Journ. für prakt. Chem.*, t. CVIII, p. 123), un courant de vapeur d'eau dirigé sur du soufre bouillant donne de l'hydrogène sulfuré et de l'acide pentathionique :

$$[10S + 6H^2O = S^5O^6H^2 + 5SH^2]$$
$$10S + 6HO = S^5O^5HO + 5SH.$$

MM. de Gérard et Geitner (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXIX, p. 350) prétendent que le soufre chauffé avec de l'eau à 200°, et même au bain-marie, dégage de l'hydrogène sulfuré, tandis que M. Gélis nie la formation de l'hydrogène sulfuré par l'action à 100° de la fleur de soufre sur l'eau.

Le phosphore décompose l'eau à 270° ; il se forme de l'hydrogène phosphoré et un acide oxygéné ; la réaction est donc analogue à celle du soufre. A froid, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine décomposent l'eau en présence de l'acide azotique étendu ; l'hydrogène, au lieu de se dé-

gager, réduit l'acide azotique et produit de l'ammoniaque (Personne, *Bull. de la Soc. chim.*, t. I, p. 163).

Le carbone porté au rouge dans la vapeur d'eau la décompose avec formation d'oxyde de carbone et d'hydrogène libre ; cette réaction explique pourquoi en enflammant un mélange gazeux d'un carbure d'hydrogène et d'oxygène, ce dernier étant en quantité insuffisante pour donner une combustion complète, on obtient tout d'abord de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène libre. Cependant la chaleur de formation de l'oxyde de carbone (CO) n'est que de 14 400 calories, c'est-à-dire inférieure de 12 700 calories à celle de l'eau en vapeur.

Bien que neutre aux réactifs colorés et au goût, l'eau se combine directement avec un grand nombre de composés ; vis-à-vis des acides anhydres elle se comporte comme une véritable base, tandis qu'en présence des oxydes basiques elle réagit à la manière d'un acide. Dans l'un et l'autre cas les caractères acides ou basiques ne sont pas masqués par le fait de la combinaison. Il semble résulter de là que le pouvoir de combinaison d'un acide avec une base, quelque énergique qu'il soit, est indépendant des caractères acides ou basiques de ces substances. Ces caractères, s'ils existent, se neutralisent plus ou moins par le fait de la combinaison; mais cette neutralisation ne suit pas toujours les proportions de combinaisons moléculaires.

Ainsi, un équivalent de potasse (47,1) s'unit à un équivalent d'acide sulfurique (40) ; 47,1 : 40 représente le rapport de combinaison des deux corps. Le sel résultant est neutre aux réactifs colorés ; dans ce cas, la neutralisation des propriétés acides et basiques est totale pour le rapport de combinaison.

Un équivalent d'oxyde de cuivre (39,75) s'unit à un équivalent d'acide sulfurique (40) ; 39,75 : 40 est le rapport de combinaison de l'oxyde cuivrique et de l'acide sulfurique anhydre. Le sel résultant a une réaction acide; dans ce cas, la neutralisation des propriétés acides est incomplète pour le rapport équivalent.

Un équivalent (9) d'eau s'unit à 1 équivalent (40) d'acide sulfurique anhydre ; 9 : 40 représente le rapport de combinaison de l'eau à l'acide sulfurique. Mais l'un des corps étant neutre par ses réactions, les caractères acides subsistent tout entiers.

Un équivalent de potasse (47,1) s'unit à un équivalent d'eau (9) ; 47,1 : 9 représente le rapport de combinaison des deux corps. L'eau étant neutre aux réactifs, les caractères alcalins de la potasse ne sont pas modifiés par son union avec l'eau.

Un grand nombre de sels s'unissent directement à l'eau en une ou plusieurs proportions ; cette eau qui entre dans la constitution des cristaux est tantôt très faiblement fixée et peut se séparer par une simple

diminution de tension ; d'autres fois, au contraire, elle résiste à des températures très élevées. Le sulfate de cuivre cristallisé à 5 équivalents ou molécules d'eau, $[S\theta^4Cu + 5H^2\theta]$ ou $SO^3CuO + 5HO$, perd les quatre cinquièmes de son eau de cristallisation vers 100°, tandis que la cinquième molécule résiste à l'élimination jusque vers 200°. Les mêmes différences de stabilité se retrouvent dans les divers hydrates des acides. L'acide sulfurique anhydre $S\theta^3$ peut se combiner directement avec une ou plusieurs molécules d'eau ; mais, tandis que la première réagit avec énergie et ne peut être éliminée qu'avec le secours des agents déshydratants les plus actifs, les autres se séparent déjà pendant l'ébullition du liquide. L'acide phosphorique anhydre s'unit successivement à une, à deux, à trois molécules d'eau ; deux d'entre elles sont susceptibles de se volatiliser sous l'influence de la chaleur, la troisième résiste au contraire aux températures les plus élevées.

Un grand nombre de chlorures, de bromures et d'iodures réagissent sur l'eau comme les hydracides sur les oxydes métalliques, en donnant un hydracide et un oxyde. Tels sont les chlorures, les bromures et les iodures des métalloïdes, de certains métaux, ainsi que les chlorures, les bromures, etc., à radicaux d'acides :

$$[SiCl^4 + 2H^2\theta = Si\theta^2 + 4ClH]$$
$$SiCl^2 + 2HO = SiO^2 + 2ClH.$$
$$[S\theta^2Cl^2 + 2H^2\theta = S\theta^3H^2\theta + 2ClH]$$
$$SO^2Cl + 2HO = SO^3HO + ClH.$$
$$[C^2H^3\theta \,.\, Cl + H^2\theta = C^2H^4\theta^2 + ClH]$$
$$\underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{C^4H^3O^2Cl} + 2HO = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + ClH.$$

Nous n'insisterons pas sur l'action de l'eau comme dissolvant ; il en a été question à un point de vue général, et nous aurons l'occasion d'en reparler à l'occasion des sels. Rappelons seulement que l'eau dissout un grand nombre de corps solides, liquides ou gazeux.

Modes de formation. — Outre la synthèse directe, on connaît beaucoup d'autres circonstances dans lesquelles l'eau prend naissance ; leur énumération ici nous entraînerait trop loin ; nous les retrouverons en leur lieu et place. Une des plus générales est l'action d'un acide hydraté ou d'un hydracide sur un oxyde minéral ou organique (alcool). Ainsi :

$$(Az\theta^5H) + M^2\theta = 2(AzO^5M) + H^2\theta]$$
$$AzO^5HO + MO = AzO^5MO + HO.$$
$$[2(ClH) + M^2\theta = 2(ClM) + H^2\theta]$$
$$ClH + MO = ClM + HO.$$
$$[C^2H^4\theta^2 + C^2H^6O = (C^2H^3 \,.\, C^2H^5\theta)\theta + H^2\theta]$$
$$\underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} = \underset{\text{Éther acétique.}}{(C^4H^3O \,.\, C^4H^5O^2)} + 2HO.$$

L'eau est si abondante à la surface de la terre qu'il est inutile de se préoccuper de sa préparation à un point de vue pratique ; mais les eaux naturelles, quelle que soit leur origine, sont toujours plus ou moins souillées de substances étrangères dissoutes, qu'il importe d'éliminer lorsqu'on veut employer l'eau comme dissolvant dans certaines opérations délicates d'analyse. La distillation conduite avec certains ménagements et quelques précautions indispensables permet d'atteindre ce but.

Comme point de départ, on se sert d'une eau relativement pure, d'une eau potable, ou, mieux encore, d'eau de pluie déjà presque pure et exempte de principes fixes. La distillation doit se faire lentement, pour éviter les projections et une ébullition trop vive ; on perd les premières portions, où se concentrent les produits volatils, et les dernières, qui pourraient être souillées de principes fixes entraînés. Certains sels contenus naturellement dans les eaux, tels que le chlorure de magnésium, se décomposant en acide chlorhydrique volatil et en magnésie, on commence par les écarter par une addition de chaux ou de baryte hydratées qui précipitent aussi l'acide carbonique. Une eau pure, bien distillée, ne laissera aucun résidu appréciable, après l'évaporation de 100 à 200 centimètres cubes dans une capsule en platine ; elle ne précipitera ni par l'eau de chaux, ce qui exclut l'acide carbonique, ni par le nitrate d'argent, ce qui prouve l'absence de l'acide chlorhydrique, ni par l'oxalate d'ammoniaque (absence de chaux), ni enfin par le chlorure de baryum (absence d'acide sulfurique).

Les figures 37 et 38 représentent les appareils qui servent ordinairement dans les laboratoires pour préparer l'eau distillée.

Moyens de reconnaître et de doser l'eau. — L'eau libre se reconnaît facilement et peut être isolée des principes fixes qu'elle imprègne, en utilisant sa volatilité. En chauffant doucement la matière au fond d'un tube étroit, l'eau vient se condenser contre les parois supérieures froides, sous forme de gouttelettes incolores, adhérentes au vase. La présence simultanée de certains acides volatils peut masquer sa neutralité au goût ou aux réactifs ; en neutralisant ces acides par du carbonate de chaux sec et en distillant une seconde fois, on obtiendra l'eau pure. Si elle est mélangée à certains liquides organiques, tels que l'alcool, on décèle sa présence par la coloration bleue que ces liquides communiquent au sulfate de cuivre anhydre.

Le dosage s'effectue par différence, en chassant l'eau à une température convenable et en pesant le résidu. Ce procédé ne réussit qu'autant que l'eau est le seul produit volatil susceptible d'être éliminé. On peut aussi recueillir l'eau dans les tubes absorbants pesés d'avance et contenant soit du chlorure de calcium sec, soit de la pierre ponce *imbibée* d'acide sulfurique ; des précautions devront être prises pour

arrêter préalablement les autres principes volatils susceptibles d'être entraînés.

La dessiccation des principes que l'on est appelé à manier dans les

Fig. 37. — Appareil pour préparer l'eau distillée en petit.

laboratoires est une opération qui se pratique très fréquemment. Les procédés varient avec la nature de la substance, qui est plus ou moins

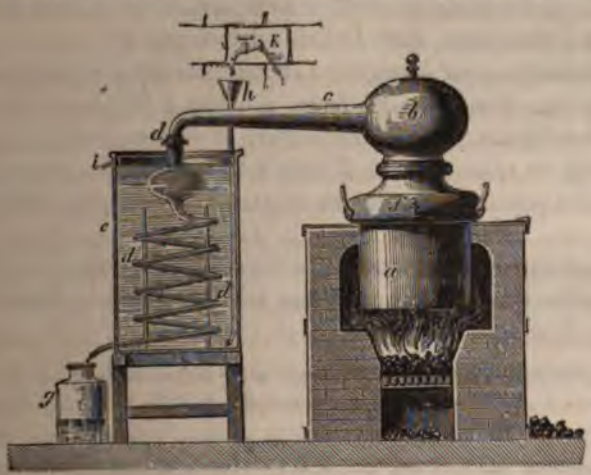


Fig. 38. — Alambic en cuivre pour préparer l'eau distillée.

a, *l* chaudière. — *b*, chapiteau. — *c*, tube de dégagement des vapeurs. — *d*, serpentin refroidi par un courant d'eau K, *h*, *i*.

altérable sous l'influence de la chaleur et retient l'eau avec plus ou moins d'énergie.

Pour les matières fixes, telles que la silice, l'argile, certains sels mi-

néraux que la chaleur n'altère pas, la dessiccation peut être brutale, et il suffit de chauffer la substance dans une capsule ou un creuset couvert à la flamme d'une lampe. Si, au contraire, l'action de la chaleur doit être ménagée, comme pour les matières organiques, on place le corps réduit en poudre sur un verre de montre ou une assiette, dans une étuve dont on règle la température à un degré voulu. Les chimistes trouvent maintenant chez les constructeurs d'appareils de chauffage pour laboratoires un grand nombre de systèmes d'étuves à eau, à huile, à air, qui fonctionnent avec une grande régularité, grâce à l'emploi du gaz et de dispositifs ingénieux pour maintenir le débit du gaz constant, malgré les variations de pression qu'il subit dans une journée. Certaines étuves ne varient pas d'un degré en vingt-quatre heures. Nous n'entrerons pas dans les détails de description de ces étuves.

La dessiccation à froid s'obtient en exprimant la poudre entre des doubles de papier à filtre tant qu'elle mouille celui-ci, ou en l'abandonnant dans de l'air sec, sous une cloche contenant un vase largement ouvert, rempli d'acide sulfurique concentré. Il est encore plus avantageux de faire le vide dans la cloche ; mais on n'oubliera pas que dans le vide sec ou même dans l'air sec, à froid ou à chaud, on arrive souvent à éliminer non seulement l'eau qui mouille un corps solide, mais encore tout ou partie de celle qui se trouve chimiquement combinée. Ainsi le carbonate de soude cristallisé s'effleurit en perdant son eau de constitution, lorsqu'on l'abandonne dans de l'air relativement sec.

Un bon moyen pour dessécher à chaud certaines substances qui retiennent leur eau avec assez de force, consiste à les placer dans un tube coudé formé d'une branche horizontale et de deux branches verticales. On chauffe ce tube au bain d'huile à la température voulue, pendant qu'on y fait passer lentement un courant d'air sec qui entraîne l'humidité.

Un corps est sec pour une température donnée lorsqu'il ne perd plus de son poids, quelque prolongée que soit l'action de la chaleur.

Hydrogène sulfuré ou acide sulfhydrique, acide hydrosulfurique. — $H^2S = 34$ = 2 volumes ou $HS = 17$.

L'hydrogène sulfuré est un gaz incolore, d'une odeur et d'une saveur d'œufs pourris, fétides et très désagréables; sa densité par rapport à l'air est égale à 1,1912. Il se liquéfie à — 74° sous une pression d'une atmosphère, et se solidifie à — 85°,5, en une masse transparente. Le tableau suivant donne les tensions de l'acide sulfhydrique liquide à diverses températures (Faraday, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LVI, p. 156).

Températures.	Tensions en atmosphères.	Températures.	Tensions en atmosphères.
— 70°	1,09	— 18°,89	5,96
— 55°	2,00	— 3°,33	6,36
— 40°	2,86	+ 8°,89	13,70
— 31°	3,95	+ 11°,11	14,6

Il est très facile de préparer le gaz sulfhydrique liquide, en utilisant la décomposition du bisulfure d'hydrogène, qui s'opère spontanément sous l'influence de la chaleur. A cet effet, on introduit du bisulfure d'hydrogène encore humide dans un tube de Faraday coudé. Après avoir fermé à la lampe, on abandonne le tube à lui-même pendant plusieurs semaines; s'il est assez résistant, on peut le chauffer au bain-marie à 90 ou à 100°, ce qui amène la décomposition en quelques heures[1]. Le bisulfure se convertit en soufre cristallisé en octaèdres, et en gaz sulfhydrique qui se condense sous l'influence de la tension qu'il acquiert. En refroidissant la branche vide avec un mélange de glace et de sel, le produit vient distiller sous forme d'un liquide incolore très mobile, d'une densité égale à 0,9. Si le tube dans lequel se liquéfie le gaz sulfhydrique contient une proportion convenable d'eau, on voit se former, à la température ordinaire, une masse cristalline et des cristaux incolores, isolés, évidemment constitués par un hydrate défini. A l'ouverture du tube, cet hydrate se dissocie en grande partie et disparaît, les cristaux fondent avec effervescence et le gaz sulfhydrique s'échappe avec abondance; il ne reste bientôt plus qu'une solution aqueuse d'hydrogène sulfuré. Wœhler avait déjà constaté la formation de cristaux en dirigeant du gaz sulfhydrique dans de l'eau mélangée d'alcool et refroidie à — 20°.

Le gaz sulfhydrique est très vénéneux et d'autant plus dangereux qu'il agit tout d'un coup, sans autre avertissement qu'une odeur désagréable, mais à laquelle on s'habitue. Un oiseau de petite taille périt dans une atmosphère qui en contient 1/1500; 1/200 suffit pour tuer un cheval au bout de quelque temps. Les personnes qui pénètrent dans les fosses et les localités infectées par ce corps, tombent comme frappées d'un coup de massue; de là le nom de *plomb* que lui donnent les vidangeurs. Son influence délétère peut être attribuée, en partie du moins, à l'action qu'il exerce sur les globules du sang, en les rendant inaptes à fixer l'oxygène. L'hydrogène sulfuré étant d'un emploi fréquent dans les laboratoires, il faut avoir soin de ne dégager ce gaz que sous une hotte à bon tirage, ou dans un lieu ouvert. On a proposé le chlore comme antidote.

L'eau absorbe environ 3,23 de son volume de gaz à la température moyenne de 15°.

1. Dans ce cas il convient d'employer un tube droit entouré d'un canon de fusil.

SOLUBILITÉ DU GAZ HYDROGÈNE SULFURÉ A DIVERSES TEMPÉRATURES.

1 volume d'eau absorbe	à 0°.	4,37	volumes	d'hydrogène sulfuré.
— —	à 5°.	3,96	—	—
— —	à 10°.	3,58	—	—
— —	à 15°.	3,23	—	—
— —	à 20°.	2,90	—	—

La chaleur de dissolution du gaz sulfhydrique est égale à 4750 calories pour $SH^2 + Aq$ (Thomsen).

La solution d'acide sulfhydrique est fréquemment employée dans les laboratoires comme réactif; elle s'altère assez vite dans des flacons mal bouchés et incomplètement remplis, où l'air a accès.

Une dissolution de gaz sulfhydrique dans de la glycérine étendue de son poids d'eau se conserve beaucoup plus longtemps.

Préparation. — Si l'on ne tient pas à la pureté complète du gaz et si la présence d'une certaine quantité d'hydrogène ne gêne pas, on utilise la réaction si commode de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique étendu sur le protosulfure de fer :

$$[SO^4H^2 . Aq + SFe_{\prime\prime} = SO^4Fe_{\prime\prime} . Aq + SH^2]$$
$$SO^3HO + SFe = SO^3FeO + HS.$$
$$[2ClH . Aq + SFe_{\prime\prime} = 2ClFe_{\prime\prime} . Aq + SH^2].$$

L'attaque se produit à froid et l'on peut faire usage des mêmes appareils, continus ou intermittents, usités dans la préparation de l'hydrogène (t. I, pages 343, 345).

Le sulfure de fer destiné à cet usage se prépare par l'action du fer chauffé au rouge vif sur la vapeur de soufre; il contient toujours un excès de fer libre: de là la formation simultanée d'hydrogène. On évite cet inconvénient en remplaçant le sulfure de fer ordinaire par du sulfure double de fer et de sodium obtenu en chauffant un mélange de bisulfure naturel (pyrite) réduit en poudre avec la moitié de son poids de carbonate de soude sec; le sulfure double se liquéfie au rouge sombre et peut être coulé en plaques à cassure lamelleuse, que l'eau transforme en une pâte noire facilement attaquable par l'acide chlorhydrique. Le monosulfure de calcium, préparé en chauffant au rouge blanc un mélange de sulfate de chaux hydraté en poudre (plâtre) et de charbon (15 pour 100 du poids du plâtre) dégage de l'hydrogène sulfuré pur lorsqu'on le traite par l'acide chlorhydrique étendu.

Pour obtenir le gaz pur, on peut aussi recourir à l'action de l'acide chlorhydrique concentré et chaud sur la stibine ou sulfure naturel d'antimoine. Comme il convient de chauffer, l'appareil se composera d'un *ballon avec tube* de sûreté en S et tube de dégagement suivi d'un petit

con laveur et au besoin d'un tube à dessécher. Il faut tenir compte du t qu'à partir d'un certain degré de dilution l'acide chlorhydrique n'agit us sur le sulfure d'antimoine; au contraire, l'hydrogène sulfuré connu dans l'appareil peut précipiter le chlorure d'antimoine produit, ous la forme de sulfure rouge. L'attaque du sulfure est attribuée au ps chlorhydrique libre tenu en dissolution dans les liqueurs concentrées (voyez p. 30), l'hydrate stable d'acide chlorhydrique n'exerçant ucune action.

Le gaz sulfhydrique est recueilli sur la cuve à mercure, ou sur de l'eau alée, qui en dissout moins que l'eau pure.

Circonstances de formation. — État naturel. — Le soufre et l'hydrogène s'unissent directement; il suffit pour s'en convaincre de faire passer de l'hydrogène sec sur du soufre en ébullition; le gaz qui s'échappe offre tous les caractères de la présence de l'acide sulfhydrique. L'union les deux éléments est favorisée par la présence de corps poreux, tels que a ponce chauffée au rouge sombre (Corenwinder).

La chaleur de formation de l'acide sulfhydrique est égale à 4510 ou à 1600 pour SH^2, d'après les déterminations de MM. Thomsen et Berthelot, e soufre étant pris à l'état solide, l'hydrogène et l'acide sulfhydrique à l'état gazeux; d'après M. Hautefeuille, elle serait égale à 4820.

L'hydrogène naissant, produit par l'action de l'acide chlorhydrique étendu sur l'aluminium, le fer ou le zinc, s'unit directement au soufre ibre mis en suspension dans le liquide; le soufre insoluble donne plus l'acide sulfhydrique que la variété soluble, l'aluminium plus que le er et celui-ci plus que le zinc (Cloëz).

M. Corenwinder a observé qu'un courant de vapeur d'eau mélangée à le la vapeur de soufre passant sur de la ponce ou sur de la silice calcinées et chauffées au rouge fournit de l'hydrogène sulfuré. On peut expliquer par là la formation de l'hydrogène sulfuré dans les terrains volcaniques. D'après Myers, un courant de vapeur d'eau dirigé sur du soufre bouillant donne de l'hydrogène sulfuré et de l'acide pentathionique :

$$[10S + 6H^2O = S^5O^6H^2 + 5H^2S].$$

La fleur de soufre bien lavée dégage de l'hydrogène sulfuré lorsqu'on la fait bouillir avec de l'eau; M. Gélis pense que ce phénomène ne doit pas être attribué à une décomposition de l'eau par le soufre à 100°, mais à la présence dans la fleur d'un composé particulier, peut-être d'un hydrure; l'action ne serait que temporaire et cesserait au bout d'un certain temps, surtout sous l'influence d'un acide. Tous les échantillons de soufre ne donnent pas d'hydrogène sulfuré, et la proportion formée est toujours très minime (*Gélis, Comptes rendus*, t. LVI, p. 1014).

L'hydrogène réduit le sulfure de carbone en présence de la mousse de platine chauffée et fournit du gaz sulfhydrique et du charbon. Un mélange d'eau et de sulfure de carbone chauffé à 100°, en vase clos, donne de l'hydrogène sulfuré et de l'acide carbonique. L'électrolyse de l'eau tenant du soufre en suspension en produit également de petites quantités.

En chauffant du soufre avec du suif ou avec de la paraffine fondue, il se dégage régulièrement du gaz sulfhydrique ; la production s'arrête dès qu'on laisse refroidir. On a proposé d'utiliser cette réaction pour préparer le gaz.

On rencontre l'hydrogène sulfuré dans les émanations volcaniques, dans les lieux où se décomposent des matières organiques d'origine animale (fosses d'aisances) ; l'eau de certaines sources (sources sulfureuses) en contient en dissolution.

Propriétés chimiques. — La chaleur seule le dissocie ; la décomposition est déjà sensible à 440° (7 pour 100). D'après Buff et A. W. Hofmann, le gaz sulfhydrique est lentement et incomplètement décomposé par une spirale de fer rougie par le courant. L'arc de la pile avec une électrode de fer agit plus rapidement, le fer s'emparant du soufre. L'étincelle d'induction produit au bout de peu de temps une décomposition complète avec dépôt du soufre.

La décharge d'induction dans le gaz est bleu foncé et accompagnée de vapeurs blanches de soufre qui se dépose.

Le gaz sulfhydrique est combustible ; il s'allume facilement et brûle avec une flamme bleue. Si l'oxygène est en quantité insuffisante, le soufre se dépose ; c'est ce qui arrive dans les éprouvettes remplies de gaz que l'on enflamme à l'air.

Un morceau de pierre ponce ou de charbon poreux, porté à une température inférieure au rouge, étant plongé dans un mélange d'hydrogène sulfuré et d'air, détermine la combustion incomplète du gaz ; il se forme de l'eau et des fumées blanches de soufre. Des phénomènes semblables sont observés dans les terrains volcaniques et permettent d'expliquer la reproduction incessante du soufre dans les solfatares.

L'oxygène agit déjà à la température ordinaire sur les solutions d'acide sulfhydrique ; le soufre se dépose et l'odeur disparaît peu à peu. En même temps il se produit de l'acide sulfurique. C'est surtout en présence des corps poreux que l'hydrogène sulfuré humide fournit par oxydation à froid de l'acide sulfurique. M. Dumas, ayant fait passer un courant d'air et d'acide sulfhydrique humides dans un tube contenant des morceaux de linge, a vu se former de l'acide sulfurique, surtout sous l'influence d'une légère élévation de température.

Pour conserver les solutions aqueuses d'acide sulfhydrique, il convient

de les préparer avec de l'eau bouillie et de remplir les flacons complètement, en les tenant bien bouchés. Les éléments halogènes décomposent l'hydrogène sulfuré ; le soufre devient libre ou s'unit avec l'élément halogène, si celui-ci est en excès et peut se combiner avec lui. Il y a cependant quelques réserves à faire en ce qui concerne l'iode.

L'union de I^2 avec H^2 consomme 12 000 calories environ ; la décomposition de H^2S en consomme 4500 ; la réaction $I^2 + H^2S = 2HI + S$ serait donc endothermique et utiliserait 16 500 calories, c'est-à-dire qu'elle n'est pas réalisable à la température ordinaire ; en effet, l'iode sec n'agit pas sur l'acide sulfhydrique sec. Il n'en est pas de même en présence de l'eau : l'action a lieu, mais elle est limitée ; elle ne peut se produire qu'autant que par le fait de la dissolution du gaz iodhydrique il se développe assez de chaleur pour compenser les absorptions dues à la formation de HI et à la décomposition de SH^2, ce qui est possible puisque $2HI + Aq$ en excès donne $+ 39\,000$ calories. Avec le brome l'action peut se faire à sec et n'est pas limitée en présence de l'eau.

$$Br^2 + H^2S = 2BrH + S \text{ équivaut à } 17\,000 - 4500$$
$$\text{ou à } + 12\,500 \text{ calories.}$$
$$2HBr + Aq = + 40\,000 \text{ calories.}$$

Naumann (*Berichte der deut. chem. Gesellsch.*, 1876, p. 1574) a vérifié ces conséquences de la théorie thermique.

Le phosphore est sans action, même à 200°, sur une solution d'acide sulfhydrique.

La plupart des métaux agissent sur l'acide sulfhydrique, à des températures plus ou moins élevées ; ils s'emparent du soufre en mettant l'hydrogène en liberté. Les métaux alcalins brûlent dans le gaz sulfhydrique ; mais, au lieu de chasser tout l'hydrogène, ils fournissent des composés de la forme mixte RHS, dont la production correspond à l'effet thermique limite. On a $K + H^2S = H + KHS$ et non $K^2 + H^2S = H^2 + K^2S$, quel que soit l'excès de métal.

A la température ordinaire, le cuivre et l'argent sont peu altérés par le gaz sec, à l'abri de l'air. Le cuivre immergé dans une solution d'acide sulfhydrique dégage lentement de l'hydrogène ; le contact du platine active la réaction. L'argent n'agit pas sur une solution d'acide sulfhydrique ; l'argent platiné donne une action faible. Le plomb divisé le décompose lentement. Le fer réduit et le zinc en limaille produisent une décomposition rapide. En présence de l'air la décomposition par le cuivre est très prompte, et si le métal est en poudre très divisée, il peut y avoir incandescence. L'argent noircit également par l'hydrogène sulfuré en présence de l'air.

Les *composés oxydants, tels que les acides* chlorique, bromique,

iodique, azotique, oxydent facilement l'hydrogène sulfuré avec ou sans dépôt de soufre.

L'action de l'acide sulfureux est intéressante ; les deux gaz secs peuvent être mélangés impunément ; mais en présence de l'eau il se dépose immédiatement du soufre avec production d'acide pentathionique, qui peut à son tour se détruire en donnant une nouvelle dose de soufre :

$$\left[\begin{array}{l} 5\,SH^2 + 5\,SO^2Aq = 5\,S + S^5O^6H^2Aq + 4H^2O \\ S^5O^6H^2 + 5\,SH^2 = 10\,S + 6H^2O. \end{array}\right]$$

Le soufre qui se dépose dans cette réaction est un mélange de soufre soluble et de soufre insoluble, en proportions variables avec les conditions de l'expérience.

L'hydrogène sulfuré agit à froid sur un grand nombre de composés métalliques, oxydes, hydrates d'oxydes, chlorures et sels, en donnant des sulfures et les produits correspondants qui résultent de la substitution de l'hydrogène au métal, eau, acide chlorhydrique, acides, etc. Dans beaucoup de cas, ces réactions n'ont pas lieu avec le gaz sec mis en présence d'un corps sec, même à chaud. Ainsi, on peut distiller du chlorure de plomb fondu dans un courant d'hydrogène sulfuré sans qu'il noircisse. Le sulfate de plomb sec chauffé dans le gaz sec ne s'altère pas non plus, mais la présence de l'eau détermine une action immédiate. L'analyse thermochimique appliquée à chaque cas particulier permet de prévoir le sens du phénomène. Ainsi, pour que l'on ait $H^2S + Pb_{\prime\prime}Cl^2 = 2ClH + Pb_{\prime\prime}S$, il faut que la chaleur de formation de $PbS + 44000$ (chaleur de formation de H^2Cl^2) soit supérieure à 82800 (chaleur de formation de $PbCl^2$) $+ 4510$ (chaleur de formation de H^2S). La chaleur de formation de PbS doit être supérieure à 43310 ; cette chaleur n'est pas encore mesurée exactement ; mais, à en juger par celle de PbO (52000), il est très probable qu'elle est un peu inférieure à 43310 et que le complément fourni par l'hydratation de ClH suffise pour déterminer la possibilité de la décomposition.

Quelques peroxydes métalliques détruisent l'hydrogène sulfuré comme oxydants ; ce gaz s'enflamme au contact du peroxyde de thallium. L'acide chromique, le peroxyde de fer, sont réduits par l'hydrogène sulfuré en solution ; du soufre se dépose.

En résumé, l'action de l'hydrogène sulfuré sur un composé métallique peut être le fait d'une double décomposition totale ou partielle, le métal prenant la place de l'hydrogène, et réciproquement ; si le composé est doué d'un pouvoir oxydant, ce pouvoir s'épuisera sur l'hydrogène sulfuré et du soufre sera mis en liberté.

Analyse. — On détermine la composition du gaz sulfhydrique en chauffant un fragment d'étain dans une cloche courbe contenant un

volume connu de ce gaz. Tout le soufre s'unit à l'étain sous la forme de sulfure et l'hydrogène devient libre; le volume ne change pas dans cette expérience : d'où il résulte que l'hydrogène sulfuré contient, comme la vapeur d'eau, son propre volume d'hydrogène.

1,1912 (densité du gaz sulfhydrique) — 0,06932 (densité de l'hydrogène) = 1,122 (demi-densité de la vapeur de soufre à 1000°); donc 1 volume d'hydrogène + 1/2 volume de vapeur de soufre = 1 volume d'hydrogène sulfuré.

L'odeur caractéristique du gaz, la manière dont il agit sur les solutions métalliques, notamment sur les sels de plomb dissous, qu'il précipite en noir, suffisent pour en déceler même des traces.

Un papier à filtre, imprégné d'acétate de plomb et légèrement humecté, est le réactif le plus sensible et le plus fréquemment employé.

Pour doser l'acide sulfhydrique libre et dissous, ou combiné sous la forme de sulfure soluble dans les eaux minérales, on met le liquide en contact avec du carbonate d'argent humide et précipité dans l'obscurité ; au bout de quelque temps, on filtre et on dissout l'excès de carbonate d'argent dans l'acide azotique très étendu ; on lave à l'acide nitrique faible, puis à l'eau et enfin à l'alcool et on sèche. Le sulfure d'argent est détaché du papier ; celui-ci est incinéré et la cendre est calcinée avec un peu de soufre ; on ajoute le reste du sulfure d'argent et on pèse.

Si l'hydrogène sulfuré gazeux est mélangé et accompagné d'acide carbonique, on ne peut apprécier son volume par la diminution provoquée par la potasse caustique qui s'empare des deux gaz. M. Frésenius propose l'emploi du sulfate de cuivre séché à 150°, ou mieux de pierre ponce imprégnée de sulfate de cuivre et séchée à 150°. Ce sel contenant encore une molécule d'eau élimine l'acide sulfhydrique sans réaction secondaire.

On donne le nom de *sulfhydrométrie* à un procédé volumétrique qui permet de doser l'acide sulfhydrique et les sulfures solubles dans les eaux minérales; il est dû à Dupasquier et se fonde sur l'action de l'iode sur ces corps :

$$H^2S + I^2 = 2HI + S \; ; \quad NaHS + I^2 = INa + IH + S \; ;$$

à 1 atome de soufre correspondent 2 atomes d'iode.

On dissout 12gr,7 d'iode pur dans de l'eau contenant une dose suffisante d'iodure de potassium, et l'on étend à 1 litre. Le litre de cette solution normale correspond à 1/20 d'atome de soufre, ou à 1gr,6. A un volume connu d'eau à essayer on ajoute un peu d'empois d'amidon, puis on verse la solution d'iode avec une burette et l'on s'arrête au moment où la liqueur prend une *teinte bleue persistante*. Il convient d'éviter la présence de l'alcool, qui pourrait faire servir une partie de l'iode à la pro-

duction d'iodoforme, si la liqueur était alcaline. Les eaux minérales contiennent souvent à la fois de l'hydrogène sulfuré, des sulfures alcalins et des hyposulfites ; ces trois corps agissant sur l'iode, il peut être intéressant de connaître leurs proportions respectives. M. Schlagdenhauffen (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XXII, p. 16) propose à cet effet la méthode suivante, qui est très avantageuse. Trois opérations sont nécessaires.

1° On détermine, comme dans le procédé Dupasquier, le volume de solution normale d'iode absorbé par un volume déterminé de liqueur sulfureuse. En appelant x, y, z les quantités inconnues des trois corps à doser, x_1, y_1, z_1 les quantités d'iode employées par chacun d'eux, P_1 le poids d'iode fourni par l'expérience, on a

$$P_1 = x_1 + y_1 + z_1 ; \quad x_1 = \frac{x \,.\, I^2}{SH^2} ; \quad y_1 = \frac{y I^2}{SHNa} ; \quad z_1 = \frac{z I^2}{2(S^2O^3Na^2)} ;$$

$$P_1 = I^2 \left(\frac{x}{SH^2} + \frac{y}{SHNa} + \frac{z}{2(S^2O^3Na^2)} \right).$$

2° Au moyen d'une solution normale de nitrate d'argent ammoniacal, avec excès d'ammoniaque (procédé Lestelle, *Bull. de la Soc. chim.*, 1863, p. 363), on précipite l'hydrogène sulfuré et le sulfure alcalin, sans toucher à l'hyposulfite. En appelant x_2 et y_2 les quantités de nitrate d'argent correspondant à l'hydrogène sulfuré et au sulfure, P_2 le poids de nitrate d'argent absorbé et fourni par l'expérience, on a

$$P_2 = x_2 + y_2 ; \quad x_2 = \frac{x \,.\, 2(AzO^3Ag)}{SH^2} ; \quad y_2 = \frac{y \,.\, 2(AzO^3Ag)}{SHNa} ;$$

$$P_2 = 2 \,.\, AzO^3Ag \left(\frac{x}{SH^2} + \frac{y}{SHNa} \right).$$

3° On cherche une nouvelle équation analogue à celle du n° 2. L'emploi d'une solution titrée de sulfate de cadmium qui précipite l'hydrogène sulfuré et le sulfure sans toucher à l'hyposulfite conduit au but. Soient P_3 le poids de sulfate de cadmium consommé, poids fourni par l'expérience, x_3 et y_3 les quantités correspondant à l'hydrogène sulfuré et au sulfure, on a

$$P_3 = x_3 + y_3 ; \quad x_3 = \frac{x \,.\, SO^4Cd_n}{SH^2} ; \quad y_3 = \frac{y \,.\, SO^4Cd_n}{SHNa} ;$$

$$P_3 = SO^4Cd_n \left(\frac{x}{SH^2} + \frac{y}{SHNa} \right).$$

Les équations 2 et 3 donnent x et y; on en substitue les valeurs dans l'équation 1 pour calculer z.

dernier que la deuxième température se rapproche davantage de 270°, et l'on atteint en fin de compte la même limite que si, en partant des éléments, on n'avait chauffé qu'à la température la plus basse.

Prenant deux tubes semblables aux précédents, on refroidit l'un brusquement, tandis que l'autre est chauffé à une température plus élevée; dans ce cas, la proportion d'acide sélénhydrique augmente, tant que les deux températures ne dépassent pas 520°. Au delà de 520° on voit la dose d'hydrogène sélénié diminuer de nouveau. La limite de combinaison est due à l'influence de la réaction inverse et les particularités que présente cette limite conduisent forcément à faire admettre que la différence positive entre la vitesse de combinaison et celle de décomposition croît jusqu'à 520°, pour décroître ensuite : soit que la vitesse de combinaison passe par un maximum, celle de décomposition augmentant régulièrement avec la température; soit encore que la vitesse de décomposition offre un minimum, celle de combinaison croissant proportionnellement avec la température; soit enfin que ces deux causes agissent simultanément. L'acide sélénhydrique peut donc être dissocié par refroidissement et par échauffement. On s'explique ainsi le résultat suivant :

Un tube scellé contenant de l'hydrogène et du sélénium est chauffé seulement dans la partie inférieure, où se trouve le sélénium; la quantité d'acide sélénhydrique qui se produit correspond à la température maximum et se trouve la même que si tout le tube y était soumis, mais on voit apparaître dans les parties froides du tube des cristaux transparents de sélénium.

Voici d'autres conditions dans lesquelles l'acide sélénhydrique prend naissance et qui peuvent être utilisées pour sa préparation. Le sélénium chauffé avec l'acide iodhydrique gazeux ou en solution concentrée déplace l'iode. Les séléniures alcalins ou le séléniure de fer traités par de l'acide chlorhydrique donnent de l'acide sélénhydrique et un chlorure :

$$Fe_{\prime\prime}Se + 2ClH = Cl^2Fe + SeH^2,$$
$$NaHSe + 2ClH = ClNa + SeH^2.$$

Le gaz doit être recueilli sur le mercure; l'action décomposante de ce métal n'est pas nulle, mais elle est cependant assez lente pour permettre l'expérience.

L'acide sélénhydrique est combustible, il brûle avec une flamme livide et produit de l'eau et de l'acide sélénieux ou un dépôt de sélénium; l'air humide l'oxyde assez vite avec dépôt de sélénium; le chlore, le brome et l'iode le décomposent comme l'acide sulfhydrique; avec l'iode, il y a à faire les mêmes restrictions que pour l'hydrogène sulfuré; aussi le sélénium, comme le soufre, peut-il décomposer le gaz

iodhydrique ou ses solutions très concentrées; c'est affaire de chaleur dégagée.

L'action des métaux et des composés métalliques est analogue à celle exercée sur l'acide sulfhydrique; comme ce dernier, l'acide sélénhydrique précipite les solutions métalliques en donnant des séléniures.

Avec les oxydes hydratés des métaux alcalins il se comporte comme un acide bibasique et donne en présence de l'eau des sélénhydrates, MHSe.

Chauffé avec le potassium, il produit du sélénhydrate KHSe, tandis qu'avec l'étain il perd tout son hydrogène et se convertit en séléniure.

On peut donc faire l'analyse de l'acide sélénhydrique avec l'étain, comme celle de l'acide sulfhydrique; les résultats sont parallèles. On reconnaît facilement l'acide sélénhydrique au dépôt de sélénium qu'il fournit, lorsqu'on le traite par le chlore, par l'iode, et en général par des corps oxydants qui n'agissent pas trop énergiquement.

Acide tellurhydrique. — $[TeH^2] = 130 = 2$ volumes, ou TeH.

C'est un gaz incolore, d'une densité égale à 4,489 par rapport à l'air; son odeur rappelle celle de l'hydrogène sulfuré ; il est soluble dans l'eau et ses solutions rougissent le tournesol.

Le tellure peut, comme le sélénium, s'unir directement à l'hydrogène sous l'influence de la chaleur, et fournir de l'acide tellurhydrique qui se dissocie en donnant un anneau cristallin dans les parties froides du tube.

On le prépare en décomposant les tellurures de zinc, de fer et d'étain ou les tellurhydrates alcalins (MHTe) par l'acide chlorhydrique aqueux. L'oxygène humide ou dissous le détruit avec formation de tellure métallique. Le gaz tellurhydrique est combustible; il est décomposé par le chlore, par le brome et par l'iode avec dépôt de métal ou formation de chlorure, bromure, iodure. L'acide tellurhydrique précipite un grand nombre de solutions métalliques. Avec les hydrates alcalins ou alcalino-terreux, il forme des tellurhydrates en présence de l'eau et se comporte par conséquent comme un acide monobasique.

Bioxyde d'hydrogène, eau oxygénée. — $[H^2O^2] = 34$, ou HO^2.

La découverte de l'eau oxygénée par Thénard, en 1818, fut un fait important, qui attira vivement l'attention des savants. Les difficultés très sérieuses qu'il eut à vaincre pour y arriver en augmentent encore le mérite. En effet, s'il est aisé de produire ou de former le bioxyde

d'hydrogène étendu, son isolement et sa purification sont des opérations tellement délicates, que peu de chimistes ont la patience de se soumettre aux manipulations qu'elles nécessitent.

Thénard avait observé qu'en traitant le bioxyde de baryum par l'acide chlorhydrique aqueux, avec certaines précautions, la formation de chlorure de baryum n'est accompagnée d'aucun dégagement d'oxygène. Il pensa d'abord que l'excès d'oxygène du bioxyde restait combiné à l'excès d'acide employé sous forme d'acide muriatique oxygéné, et que cet oxygène pouvait être transporté par double décomposition à d'autres acides; les faits observés s'accordaient avec cette manière de voir. En saturant et en précipitant l'acide chlorhydrique par de l'oxyde d'argent, l'oxygène devenait libre, tandis qu'en le précipitant par un sel d'argent, sulfate, nitrate, phosphate, fluorure, l'acide chlorhydrique se séparait bien encore sous la forme de chlorure d'argent, mais l'oxygène restait dans la liqueur. Il semblait donc que l'oxygène pouvait s'unir aux acides par l'intermédiaire de l'eau, mais qu'il ne s'unissait pas à l'eau seule. Ayant reconnu cependant que l'oxyde d'argent et l'argent avaient la propriété de produire des altérations chimiques par une action purement physique, il reprit cette question. Le produit de la réaction de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de baryum fut complètement précipité par du sulfate d'argent, et le liquide filtré fut exactement précipité par l'eau de baryte. Il obtint ainsi une liqueur ne contenant plus d'acide sulfurique, ni de baryte, et qui cependant retenait une proportion notable d'oxygène. Il devint dès lors évident que l'eau *seule* peut s'unir à l'oxygène. Cette eau oxygénée étendue se décompose immédiatement avec effervescence par son contact avec l'argent et l'oxyde d'argent, résultat qui explique les premiers insuccès de Thénard (Thénard, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), t. IX, p. 314).

Pour obtenir le bioxyde d'hydrogène pur, au maximum de concentration, contenant 475 fois son volume d'oxygène susceptible de se dégager à l'état de liberté, par conséquent pour isoler le composé défini H^2O^2, il est nécessaire d'observer minutieusement toutes les précautions indiquées par Thénard. On commence par se procurer du bioxyde de baryum BaO^2 aussi exempt que possible de silice et d'oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium. 12 grammes de ce bioxyde humecté avec un peu d'eau sont broyés à l'état de pâte dans un mortier en agate; d'un autre côté, on délaye dans deux décilitres d'eau environ la dose d'acide chlorhydrique fumant capable de saturer 15 grammes de baryte, soit environ 20 grammes; l'acide dilué est versé dans un grand verre à pied, que l'on entoure de glace fondante, puis on ajoute peu à peu le bioxyde par petites portions, en remuant bien après chaque addition et en évitant l'échauffement du liquide. La dissolution du

bioxyde étant complète, on verse peu à peu et goutte à goutte, en remuant, de l'acide sulfurique concentré pour précipiter la baryte; au moment où ce but est atteint et où l'acide sulfurique est en léger excès, la liqueur s'éclaircit rapidement. On ajoute ensuite, avec les mêmes précautions qu'auparavant, une nouvelle dose de bioxyde, et l'on précipite une seconde fois par l'acide sulfurique en très léger excès; il convient alors de filtrer le sulfate de baryte, en lavant avec un peu d'eau pour rétablir le volume primitif. Les réactions qui se succèdent se formulent nettement par les équations suivantes :

$$2ClH.Aq + BaO^2 = BaCl^2.Aq + H^2O^2.Aq,$$
$$BaCl^2.Aq + SO^4H^2 = SO^4Ba \text{ insoluble} + 2ClH.Aq.$$

Il n'est pas indifférent d'ajouter le bioxyde à l'acide ou de verser l'acide sur le bioxyde. Dans le premier cas on opère toujours en présence d'un excès d'acide qui augmente la stabilité de l'eau oxygénée, tandis que dans le second on laisse le produit en contact avec un excès de bioxyde pendant la durée de l'expérience, et l'oxygène se dégage en partie.

Le liquide se trouve ramené à peu près à son état initial et ne diffère que par la présence d'une certaine dose d'eau oxygénée dissoute.

On recommence les mêmes manipulations, jusqu'à ce que l'on ait consommé de 90 à 100 grammes de bioxyde avec la dose initiale d'acide chlorhydrique; la solution renferme alors de 20 à 30 fois son volume d'oxygène. Il est peu avantageux de chercher à la concentrer davantage par de nouvelles solutions de bioxyde, la vitesse de décomposition du produit impur étant presque égale alors à celle des manipulations.

La principale cause de la grande altérabilité de l'eau oxygénée ainsi obtenue réside dans la présence des oxydes et de la silice apportés par le bioxyde; il faut donc se hâter de les éliminer avant d'aller plus loin. Thénard prescrit l'addition d'acide phosphorique concentré, 2 à 3 pour 100 du poids du bioxyde employé, immédiatement après la dernière saturation de l'acide chlorhydrique libre par le bioxyde. Il se sépare aussitôt d'abondants flocons de silice et de phosphates d'alumine, de peroxyde de fer et de manganèse; on filtre à travers un linge, puis on rend la liqueur *légèrement* alcaline par une addition d'eau de baryte, et on filtre de nouveau. On neutralise l'excès de baryte par l'acide sulfurique et l'on ajoute enfin assez de sulfate d'argent pur pour précipiter exactement toute la baryte et l'acide chlorhydrique du chlorure de baryum. Il est assez facile de juger du terme de la réaction, le bioxyde, d'abord trouble, s'éclaircissant tout à coup. La solution filtrée ne doit plus con-

tenir que de l'eau et de l'eau oxygénée ; elle est versée dans un grand verre à pied, que l'on place dans un vase large et plat, aux deux tiers rempli d'acide sulfurique concentré. Le tout est mis sous la cloche d'une machine pneumatique. La tension de vapeur de l'eau étant notablement plus forte que celle du bioxyde d'hydrogène, on arrive à obtenir comme résidu l'eau oxygénée au maximum de concentration. Si toutes les causes qui provoquent la séparation de l'oxygène n'avaient pas été soigneusement écartées, ce gaz s'échapperait pendant la concentration et il ne resterait rien à la fin.

Ainsi préparée, l'eau oxygénée est un liquide incolore, sirupeux, d'une densité égale à 1,455 ; versée dans l'eau, elle coule à travers comme un sirop, avant de se dissoudre ; elle attaque immédiatement l'épiderme et le blanchit, en provoquant des picotements ; sa saveur se rapproche de celle de l'émétique ; elle blanchit la langue et épaissit la salive.

L'eau oxygénée concentrée, versée goutte à goutte sur de l'oxyde d'argent sec, produit une véritable explosion, accompagnée de dégagement de chaleur et même de lumière ; il se forme de l'oxygène libre, tant aux dépens du bioxyde d'hydrogène que de l'oxyde d'argent, qui est réduit à l'état métallique. Cette réduction très curieuse de l'oxyde d'argent accompagnant la décomposition de l'eau oxygénée ne peut être attribuée à l'élévation de température concomitante, puisqu'elle s'observe avec le liquide étendu, dont la température ne peut s'élever beaucoup.

Les oxydes de platine, de palladium, d'or, d'iridium, ont également une action décomposante très énergique et tout à fait analogue. Les peroxydes de manganèse, de cobalt, le massicot, le peroxyde de fer hydraté décomposent énergiquement l'eau oxygénée et dégagent son oxygène ; mais ils ne s'altèrent pas eux-mêmes. Un grand nombre de métaux divisés donnent lieu au même phénomène ; tels sont l'argent, le platine, l'or, l'osmium, l'iridium, le rhodium, le palladium ; le carbone en poudre agit de même.

L'arsenic, le molybdène, le tungstène et le sélénium s'oxydent avec production de lumière.

La présence d'un peu d'acide sulfurique donne de la stabilité à l'eau oxygénée ; ainsi, d'après Thénard, l'or divisé, qui agit avec une grande force sur l'eau oxygénée pure, est sans influence sur celle qui contient un peu d'acide sulfurique ; ce fait pourrait être lié à la production de l'acide persulfurique de M. Berthelot, et tend à faire revivre l'ancienne hypothèse des acides suroxygénés.

Abandonné à lui-même, à la température ordinaire, même dans l'obscurité, le bioxyde d'hydrogène se décompose peu à peu, de sorte qu'on ne peut guère le conserver au delà de quelques jours. Il est probable

que, préservé du contact de toute poussière et maintenu à zéro, il serait entièrement stable; une température de 27 à 30° suffit pour le décomposer.

Pour mettre en évidence les propriétés les plus curieuses du bioxyde d'hydrogène, il est inutile de faire usage du produit pur si long et si difficile à préparer ; une eau contenant 15 à 20 fois son volume d'oxygène et même moins suffit le plus souvent ; toutefois les réactions sont peu énergiques. Pour préparer de semblables liqueurs il y a avantage à remplacer, comme on l'a proposé, l'acide chlorhydrique par un acide formant avec la baryte un sel insoluble ; une simple filtration fournit alors la substance réclamée par l'expérience. On peut faire usage des acides fluorhydrique, fluosilicique, sulfurique, phosphorique et même de l'acide carbonique. Avec ce dernier il convient de purifier le bioxyde. A cet effet, le bioxyde brut du commerce est dissous jusqu'à saturation dans l'acide chlorhydrique étendu et froid ; on ajoute un très léger excès d'eau de baryte et on filtre pour séparer la silice et les oxydes précipités ; enfin on verse dans la liqueur une dose d'hydrate de baryte dissous équivalente à celle qui a été saturée par l'acide ; il se précipite des lamelles cristallines d'hydrate de bioxyde que l'on recueille et qu'on lave ; c'est ce produit qui est mis en suspension dans l'eau et que l'on décompose par un courant d'acide carbonique.

L'eau oxygénée très étendue est beaucoup plus stable que l'on ne devrait s'y attendre ; sa solution peut être bouillie longtemps sans perdre toute trace de produit actif ; elle passe même à la distillation avec la vapeur d'eau; dans tous les cas, elle peut être distillée dans le vide, comme l'avait constaté Thénard. Cette stabilité relative, surtout en présence des acides, explique comment le bioxyde d'hydrogène peut se former dans des réactions pyrogénées. On en trouve de petites quantités dans la flamme du gaz de l'éclairage. Il suffit pour le démontrer de condenser les produits liquides à la surface d'un petit serpentin en platine dans lequel circule de l'eau froide et que l'on dispose dans la flamme d'un bec Bunsen ; le serpentin est courbé de façon à permettre à l'eau condensée de s'écouler dans un verre ; les réactifs de Schœnbein si sensibles pour l'eau oxygénée donneront toujours un résultat positif (Salet). La formation du bioxyde d'hydrogène accompagne presque toujours les oxydations directes à basse température ; l'expérience précédente montre qu'il en est de même pour les températures élevées.

En cherchant à vérifier certaines idées particulières qu'il s'était faites sur la constitution de l'oxygène, Schœnbein a été amené à constater la formation de l'eau oxygénée comme produit secondaire des combustions lentes. Au moyen de réactifs très sensibles, il a pu prouver sa production pendant l'oxydation lente des métaux, plomb, zinc, cadmium,

nickel, cobalt, aluminium, au contact de l'air humide; l'amalgamation superficielle favorise la synthèse du bioxyde d'hydrogène, qui n'apparaît jamais qu'à très faibles doses. Il en est de même pendant l'oxydation lente du phosphore, des essences naturelles et d'autres matières organiques, telles que l'aldéhyde, l'éther, l'alcool, etc.

On peut diviser en trois groupes les corps actifs vis-à-vis de l'eau oxygénée.

Les uns la décomposent en oxygène et en eau, sans intervenir autrement dans la réaction que par leur présence et sans s'oxyder : tels sont les métaux nobles en poudre fine, ou en noirs, et le charbon de bois. Ces métaux n'ont qu'une influence très faible en lames et la perdent même après avoir été préalablement calcinés. L'effet exercé par les métaux en masses poreuses s'explique par la présence d'une atmosphère de gaz condensés autour des particules, atmosphère qui permet la diffusion de l'oxygène et qui agit sur l'eau oxygénée dans le même sens qu'un courant d'air ou d'azote ou que l'agitation avec l'air. On sait, en effet, que l'on peut amener ainsi la décomposition presque complète du bioxyde d'hydrogène. Le peroxyde de manganèse, l'oxyde ferrique, le massicot, la fibrine, se comportent comme le platine et l'or.

Un second groupe de substances comprend celles qui décomposent l'eau oxygénée à la manière des réducteurs, en s'assimilant l'oxygène. La liste en est très étendue et comprend les éléments déjà cités, beaucoup d'oxydes libres, de sels, de sulfures, etc., l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique. En troisième lieu viennent les composés oxygénés qui provoquent la réduction de l'eau oxygénée et subissent une décomposition simultanée, phénomène dont nous avons déjà parlé. L'oxyde d'argent, le bioxyde de plomb, les oxydes de mercure, d'or, de platine, l'hydrate thallique et certains acides métalliques, acide manganique et hyper manganique, sont dans ce cas. L'ozone et l'eau oxygénée se détruisent aussi mutuellement.

La décomposition de l'eau oxygénée s'effectuant avec dégagement chaleur, il est évident que l'union de l'eau et de l'oxygène est un phén mène endothermique, comme l'ont fait observer MM. Favre et Silbe mann; M. Berthelot a déterminé la chaleur de formation de H^2O_2 (elle est égale à — 11 200 calories, à partir de l'eau et de l'oxygène. n'est pas étonnant de voir la rupture d'équilibre se produire sous l'i fluence de causes multiples et d'apparence très faible, puisqu'il s'a d'un composé explosif. La chaleur de formation des oxydes qui subisse la décomposition concomitante est négative, comme pour l'oxyde d'a ou positive, mais très faible : oxydes d'argent, de platine; la simult néité des deux décompositions peut donc constituer un phénomè exothermique et n'offre rien d'exceptionnel.

L'eau oxygénée assez étendue pour que l'addition du bioxyde de manganèse ne donne plus aucun indice d'un dégagement de gaz, se reconnaît facilement au moyen des caractères suivants : une dissolution très étendue et rose de permanganate de potasse est décolorée, l'acide permanganique se réduisant à l'état d'hydrate de bioxyde et de sesquioxyde en même temps que l'eau oxygénée. L'empois d'amidon ioduré bleuit au contact de l'eau oxygénée, surtout dans un milieu légèrement acide. La réaction devient plus sensible et plus instantanée si l'on ajoute un peu de sulfate de protoxyde de fer au mélange d'empois, d'iodure et d'eau oxygénée. On peut ainsi déceler 1/10000000 de ce corps.

Une dissolution jaune d'acide chromique au centième devient bleu plus ou moins foncé par suite du passage de l'acide chromique à l'état d'acide perchromique ; si l'on agite avec de l'éther, celui-ci se charge de toute la matière colorante, qui est ainsi mise en évidence, même à très faibles doses (Barreswil) ; un mélange de sel ferrique et de cyanure rouge donne du bleu de Prusse après addition d'eau oxygénée agissant comme réducteur, comme dans le cas de l'oxyde d'argent.

On dose l'eau oxygénée étendue, soit en déterminant le volume d'oxygène qu'elle est susceptible de dégager sous l'influence de la chaleur, soit au moyen de solutions titrées de certains corps réducteurs. Ainsi, en ajoutant à une solution d'eau oxygénée un volume connu d'une solution normale d'acide sulfureux ou d'acide arsénieux, suffisant pour réduire toute l'eau oxygénée, et en appréciant la perte de titre au moyen d'une solution normale d'iode, on arrive assez rigoureusement au but que l'on se propose.

Usages. — Le bioxyde d'hydrogène étendu a été appliqué avec avantage au blanchiment des gravures ou des tableaux ternis par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le blanc de plomb ; le sulfure de plomb est transformé en sulfate.

Persulfure d'hydrogène.

Ce corps, découvert par Scheele, offre, au point de vue des circonstances de sa production et des conditions qui amènent sa décomposition en soufre et en hydrogène sulfuré, des analogies indéniables avec l'eau oxygénée.

Sa véritable composition n'est pas établie, parce qu'il est impossible de lui enlever l'excès de soufre qu'il tient en dissolution.

Il est certain cependant qu'il est formé de plus de 2 atomes de soufre unis à 2 atomes d'hydrogène ; l'existence d'une série de polysulfures alcalins contenant depuis 1 jusqu'à 5 atomes de soufre pour 2 atomes de métal alcalin rend même très probable celle de plu-

sieurs persulfures d'hydrogène, H^2S^3, H^2S^5, H^2S^4, H^2S^6. M. A. Hofmann a obtenu dans des conditions particulières un persulfure défini de formule H^2S^5.

On prépare le persulfure en versant peu à peu, tout en remuant, soit du polysulfure de potassium, soit du polysulfure de calcium, dans de l'acide chlorhydrique froid et étendu de deux fois son volume d'eau. On a soin de maintenir un excès d'acide, le persulfure d'hydrogène se décomposant assez vite en présence des sulfures alcalins ou alcalino-terreux. Le composé se sépare sous la forme de gouttelettes oléagineuses, adhérentes aux parois du vase et que l'on détache en frottant avec une baguette. Le liquide se réunit au fond du vase à l'état d'une huile insoluble, jaune, transparente et épaisse, à odeur sulfureuse et irritante, d'une saveur à la fois amère et douceâtre. On se sert avec avantage d'un grand entonnoir fixé sur un support, la douille est fermée par un bouchon portant un tube muni d'un caoutchouc avec une pince de Mohr ; la séparation du persulfure accumulé dans la douille de l'entonnoir s'effectue alors avec une grande facilité. En admettant qu'il ne se sépare pas de soufre, la réaction peut se formuler ainsi :

$$2\,ClH\,.\,Aq + K^2S^5 = 2\,ClK\,.\,Aq + H^2S^5.$$

Dans le cas contraire on aurait

$$2\,ClH\,.\,Aq + K^2S^5 = 2\,ClK\,.\,Aq + H^2S\,S^2 + S^{4-x}.$$

Le persulfure défini de M. Hofmann, H^2S^5, se prépare en ajoutant une solution alcoolique de sulfhydrate sulfuré d'ammoniaque à une solution alcoolique de strychnine ; les parois du vase se tapissent au bout de quelques heures de cristaux rouge-orangé, que l'acide sulfurique concentré décolore et d'où se séparent, après addition d'eau, des gouttes huileuses offrant une composition représentée par H^2S^5. (*Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, 1869, p. 81.)

L'oxyde d'argent, le peroxyde de manganèse, décomposent énergiquement ce corps. Abandonné à lui-même en tube ouvert ou fermé, il se dédouble en soufre octaédrique et en hydrogène sulfuré. D'après Bunsen, il ne se détruit pas spontanément en tube fermé si on a pris soin de bien le dessécher. Les alcalis et les polysulfures alcalins provoquent sa décomposition ; les acides forts l'entravent au contraire.

A 100° il se décompose toujours.

Troisième groupe. — Composés hydrogénés de la famille de l'azote.

L'azote, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine s'unissent à l'hydrogène pour former des composés du type $RH^3 = 2$ volumes Ce sont l'ammo-

niaque AzH^3, l'hydrogène phosphoré gazeux PhH^3, l'hydrogène arsénié AsH^3 et l'hydrogène antimonié SbH^3. Pour le phosphore et l'arsenic on connaît encore d'autres hydrures, moins riches en hydrogène, d'une importance restreinte et dont nous nous occuperons plus tard. La composition en volume des composés du type RH^3 n'est pas aussi similaire que la composition en atomes, à cause des anomalies offertes par les vapeurs de phosphore et d'arsenic. Nous avons vu que, quelle que soit la température à laquelle on mesure les densités gazeuses de ces deux éléments, elles correspondent à 1/2 volume seulement pour l'atome de phosphore 31 ou pour celui d'arsenic 75, au lieu de 1 volume comme pour l'atome d'azote 14. Il en résulte que 2 volumes ou 1 molécule d'ammoniaque contiennent 1 volume d'azote et 3 volumes d'hydrogène, tandis que 2 volumes ou 1 molécule d'hydrogène phosphoré ou d'hydrogène arsénié sont formés de 1/2 volume de vapeur de phosphore ou de vapeur d'arsenic pour 3 volumes d'hydrogène. Il est possible qu'à une température beaucoup plus élevée que celles qui se prêtent à des déterminations pratiques, les vapeurs de phosphore et d'arsenic subissent une détente, comme celle du soufre, de 500 à 1000°, ce qui ferait disparaître l'anomalie.

La combinaison entre l'hydrogène et les éléments de la famille de l'azote n'étant pas directe, les gaz hydrogénés décomposés par la chaleur ou par l'étincelle ne peuvent se reconstituer partiellement dans les mêmes conditions ; la décomposition ira donc jusqu'au bout et ne sera pas limitée.

Les termes RH^3 offrent des tendances plus ou moins marquées à s'unir aux hydracides ou aux oxacides hydratés pour former de véritables sels ; l'ammoniaque est sous ce rapport plus active que l'hydrogène phosphoré, et celui-ci l'est plus que les hydrogènes arsénié et antimonié. Ils se prêtent à des substitutions régulières, susceptibles de se répéter trois fois. L'introduction de carbures d'hydrogène, de radicaux alcooliques, à la place de l'hydrogène dans l'hydrogène phosphoré et dans l'hydrogène arsénié augmente les tendances de ces corps à l'union avec les acides et rend plus apparente leur analogie avec l'ammoniaque. En fait de chaleurs de formation, on ne connaît encore que celle de l'ammoniaque ; elle est égale, d'après Thomsen, à 26 700 pour AzH^3 gazeux, à partir des éléments, c'est-à-dire presque égale à celle d'une demi-molécule d'eau.

Ammoniaque. — Formule atomique, en équivalent et en volumes AzH^3 = 2 volumes.

A la température et à la pression ordinaires, l'ammoniaque est un gaz incolore, d'une odeur et d'une saveur suffocantes et caustiques ; une

inspiration un peu forte, mais peu prolongée, provoque sur les mu queuses atteintes une douleur vive, ne laissant pas de suites s rieuses.

Sa densité par rapport à l'air est égale à 0,589.

Le poids du litre à 0° et 760 millimètres de pression, est égal 0gr,7655.

Pouvoir réfringent, 1,309, celui de l'air étant égal à 1 ;

— — spécifique ou $\frac{1,309}{0,589} = 2,22$.

Indice absolu de réfraction, 1,000585 (Dulong).

Chaleur spécifique en poids, 0,5084 ; chaleur spécifique en volum 0,2996.

L'ammoniaque est liquéfiable à la pression ordinaire vers — 40°, se solidifie à — 75°, sous une pression de 20 atmosphères, en une mas transparente cristalline.

L'*ammoniaque liquide* est incolore, très mobile ; sa densité à 0° e 0,623 (Jolly), 0,636 (Andréeff). Elle se dilate beaucoup sous l'influen de la chaleur. Ainsi, d'après Andréeff, elle occuperait les volum suivants :

A — 10°, 0,9805 ; à 0°, 1,000 ; à +10°, 1,0215 ; à + 20°, 1,045

Entre 0 et 10° son coefficient de dilatation est compris entre 0,0014 et 0,00166.

Son indice de réfraction est égal à 1,752.

Elle bout à — 33°,7 à la pression de 749mm,3 (Bunsen) ; — 38°, (Regnault) ; — 35°,7 (Drion et Loir).

La force élastique de la vapeur d'ammoniaque liquide est exprimé par la formule empirique

$$\log F = a + b\alpha^t : a = 5,7164879 ;$$
$$b = -2,6124790 ; \log \alpha = 1,9967812 ; t = T' + 22.$$

On trouve ainsi pour la tension exprimée en millimètres de mercure

Température.	Pression.	Température.	Pression.
— 78°,2	157,95	+ 0°	3162,87
— 40°	528,61	+ 10°	4612,19
— 30°	876,58	+ 20°	6467,00
— 25°	1112,12	+ 30°	8832,20
— 20°	1397,74	+ 40°	11776,42
— 10°	2149,52		

(Regnault, *Relation des expériences pour déterminer les lois et données physiques nécessaires au calcul des machines à feu.*)

D'après Bunsen (*Poggend. Ann.*, t. XLVI, p. 95) les tensions de l'a

ıe liquide, évaluées en atmosphères, sont :

Température.	Pression en atmosphères.
— 33°,7	1
— 5°	4
0°	4,8
+ 5°	5,6
+ 10°	6,5
+ 15°	7,6
+ 20°	8,8

la description des procédés servant à condenser le gaz ammoniac ›ortions notables, nous renvoyons aux méthodes générales de tion des gaz (t. I, p. 31 et suiv.). On peut facilement se procurer ;ite quantité d'ammoniaque liquide pour une démonstration de n utilisant le tube de Faraday courbé à angle obtus. Dans l'une nches on introduit du chlorure d'argent ammoniacal aussi saturé ›sible, et, après avoir fermé l'autre branche à la lampe, on chauffe rure, en refroidissant l'extrémité opposée au moyen d'un mélange rant.

hlorure d'argent forme deux composés définis avec l'ammoniaque, ıgCl . 3 Az H³, prend naissance à 0°, et l'autre, 2 Ag Cl . 3 Az H³, vers 'our des températures égales, les tensions de dissociation de ces corps ne sont pas les mêmes, comme le montre le tableau suivant :

Température.	Ag Cl . 3 Az H³.	2 Ag Cl . 3 Az H³
0°	273 millim.	» millim.
10°,6	505	»
16°,6	598,5	»
20°	»	93
28°,8	1355	»
31°	»	125
32°,4	1596	»
34°,2	1713	»
47°,0	»	268
57°	4880	»
58°,5	»	528
64°	»	682
71°,5	»	946
85°,2	»	1738
103°,0	»	4880

voit qu'en maintenant la branche vide à la température extérieure à 14°, pour laquelle la tension de liquéfaction est d'environ 6 phères ou 4880 millimètres, on devra seulement chauffer le premier sé à 57° pour amener la liquéfaction, tandis qu'avec le second mpérature de 100 à 103° sera nécessaire. Il y a donc avantage à : le chlorure *d'argent entre 0 et 10°*, d'autant plus que dans ce cas *ıod pas lorsqu'on le chauffe assez pour* arriver à la condensation

592662 A

du gaz et garde la faculté de réabsorber l'ammoniaque. Si, au contraire, on fait l'expérience avec la combinaison $2ClAz . 3AzH^3$, il y a fusion du chlorure ammoniacal ; la masse se fritte et perd la propriété de reprendre facilement ce qu'elle a perdu (Isambert, *Thèses de Paris*).

L'ammoniaque liquéfiée possède quelques propriétés dissolvantes remarquables. Les métaux alcalins, potassium et sodium, fournissent avec elle des liqueurs tellement foncées, qu'elles paraissent opaques, d'une couleur cuivrée ou bleu intense, avec des reflets métalliques. Weyl, qui le premier a constaté ce fait, admet qu'il se forme des composés AzH^4Na ou AzH^4K (*ammoniums*) ; la facilité avec laquelle l'ammoniaque se sépare par simple évaporation, en laissant le métal alcalin intact, dès que la tension est diminuée, conduit à penser qu'il s'agit ici d'une simple solution. L'iode, le soufre, le phosphore, certains chlorures, bromures, iodures et nitrates sont également solubles dans l'ammoniaque condensée, tandis qu'elle est sans action sur les oxydes, fluorures, sulfures, sulfates et carbonates.

L'ammoniaque est *très soluble* dans l'eau. Une solution saturée à — 16° contient 1270 fois son volume de gaz (Berthelot).

En se dissolvant dans une quantité d'eau égale ou supérieure à 250 molécules pour une molécule d'ammoniaque, celle-ci dégage 8820 calories (Berthelot), 8740 calories (Favre et Silbermann), 844 calories (Thomsen).

Avec des doses d'eau inférieures, la chaleur de dissolution pour $AzH^3 + nH^2O$ ($n < 250$) est donnée par la formule $Q = \frac{1,27}{n}$, qui représente une hyperbole équilatère. Les valeurs numériques sont, comme pour les hydracides, en raison inverse de la quantité d'eau déjà unie avec l'ammoniaque ; mais elles sont 9 fois aussi faibles. L'ammoniaque forme d'après cela des hydrates dont l'existence est encore établie par la cristallisation à basse température ; mais ces hydrates sont instables : le vide et un courant gazeux en séparent l'ammoniaque à froid.

Le volume moléculaire des solutions contenant $AzH^3 + nH^2O$ est donné par l'équation

$$V = 18n + 24 - \frac{1,2}{n}.$$

On a comparé souvent la solution d'ammoniaque aux hydrates d'oxyde des métaux alcalins. Cependant dans presque tous les cas elle ne se comporte pas comme eux.

Ainsi : 1° l'acide sulfurique dilué SO^4H^2Aq développe avec l'ammoniaque aqueuse 28 150 calories, tandis qu'avec les alcalis et les hydrates *alcalino-terreux* il donne en moyenne 31 134 calories ; 2° le gaz

e la chaleur spécifique de ces solutions par le poids moléculaire $(AzH^3 . nH^2O)$ ou la chaleur moléculaire, lorsque n est plus grand ue 30, est toujours sensiblement plus fort que la quantité de chaleur ui correspond à l'eau de la solution ; la différence moyenne est de - 33,0 ; pour la potasse et la soude, c'est l'inverse que l'on observe ; ' le volume moléculaire de la solution aqueuse d'ammoniaque est tou-urs beaucoup plus élevé que celui des solutions de potasse et de soude rrespondantes ; 4° pendant la neutralisation avec les acides sulfurique, lorhydrique, azotique, il y a contraction, tandis que la potasse et la ude donnent une dilatation ; 5° par le fait de cette saturation, la chaleur oléculaire diminue au lieu d'augmenter comme avec la potasse et la ude. Il résulterait de là que la constitution de la solution ammoniacale t différente de celle des hydrates alcalins (Thomsen).

TABLES DE SOLUBILITÉ DE L'AMMONIAQUE DANS L'EAU.

1° Coefficients à diverses températures (Bunsen) :

Température.	Coefficient.	Température	Coefficient.
0°	1049,6	12°	770,6
2°	995,3	14°	745,1
4°	941,9	16°	611,8
6°	895,0	18°	682,3
8°	852,1	20°	654,0
10°	812,8		

2° Poids d'ammoniaque dissous dans un 1 gramme d'eau à 0°, à diverses pressions (Roscoe et Dittmar, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXII, p. 355).

Le gaz absorbé est loin d'être proportionnel à la pression.

Entre 0 mètre et 1 mètre de pression, pour la même différence de ression, l'augmentation de gaz dissous tend à diminuer à mesure que a pression s'élève, tandis qu'au delà de 1 mètre de pression c'est l'in-erse qui se produit.

Pression. Mètre.	AzH^3 dissous. Gramme.	Pression. Mètre.	AzH^3 dissous. Gramme.
0.00	0.000	0,850	0,957
0.02	0,084	0,950	1,001
0,04	0,149	1,00	1,037
0.75	0.228	1,10	1,117
0.125	0,315	1,20	1,208
0.175	0,382	1,30	1,310
0,250	0,465	1,40	1,415
0,350	0,561	1,50	1,526
0,450	0,646	1,60	1,645
0,550	0,731	1.70	1,770
0,650	0,804	1,80	1,906
0,750	0,872	1,90	2,048
		2,00	2,195

3° Quantités pour 100 d'ammoniaque contenues dans des solutions de divers degrés de densité, à 14° centigrades (Carius, *Ann. der Chem und Pharm.*, t. XCIX, p. 164).

Densité.	AzH^3 p. 100.	Densité.	AzH^3 p. 100.
0,8844	36,0	0,9314	18,0
0,8852	35,6	0,9327	17,6
0,8860	35,2	0,9340	17,2
0,8868	34,8	0,9353	16,8
0 8877	34,4	0,9366	16,4
0,8885	34,0	0,9380	16,0
0,8894	33,6	0,9393	15,6
0,8903	33,2	0,9407	15,2
0,8911	32,8	0,9420	14,8
0,8920	32,4	0,9434	14,4
0,8929	32,0	0,9449	14,0
0,8938	31,6	0,9463	13,6
0,8948	31,2	0,9477	13,2
0,8957	30,8	0,9491	12,8
0,8967	30,4	0,9505	12,4
0,8976	30,0	0,9520	12,0
0,8986	29,6	0,9534	11,6
0 8996	29,2	0,9549	11,2
0,9006	28,8	0,9563	10,8
0,9016	28,4	0,9578	10,4
0,9026	28,0	0,9593	10,0
0,9036	27,6	0,9608	9,6
0,9047	27,2	0,9623	9,2
0,9057	26,8	0,9639	8,8
0,9068	26,4	0,9654	8,4
0,9078	26,0	0,9670	8,0
0,9089	25,6	0,9685	7,6
0,9100	25,2	0,9701	7,2
0,9111	24,8	0,9717	6,8
0,9122	24,4	0,9733	6,4
0,9133	24,0	0,9749	6,0
0,9145	23,6	0,9765	5,6
0,9156	23,2	0,9781	5,2
0,9168	22,8	0,9799	4,8
0,9180	22,4	0,9815	4,4
0,9191	22,0	0,9831	4,0
0,9203	21,6	0,9847	3,6
0,9215	21,2	0,9863	3,2
0,9227	20,8	0,9882	2,8
0,9239	20,4	0,9899	2,4
0,9251	20,0	0,9917	2,0
0,9264	19,6	0,9932	1,6
0,9277	19,2	0,9956	1,2
0,9289	18,8	0,9967	0,8
0,9302	18,4	0,9983	0,4

On démontre facilement la grande solubilité de l'ammoniaque en débouchant brusquement sur une terrine remplie d'eau une éprouvette de gaz préparée sur la cuve à mercure. Lorsque le gaz est pur, l'ascension de la colonne liquide est si brusque, qu'elle vient briser l'éprouvette en frappant comme un marteau la partie supérieure du vase.

est bon, pour éviter d'être blessé, de tenir l'éprouvette de la main droite par la partie inférieure, et de retirer la soucoupe sur laquelle elle est placée par un mouvement brusque de glissement opéré par la main gauche.

On peut encore procéder ainsi : Un flacon rempli de gaz est fermé par un bouchon percé qui porte un tube étiré à ses deux extrémités ; celle qui pénètre dans le vase est ouverte, l'autre est fermée à la lampe. En renversant le vase de manière à plonger l'extrémité fermée du tube dans un réservoir d'eau et en cassant ensuite la pointe, on voit s'élever un jet liquide dans l'intérieur du flacon.

Le coefficient de solubilité de l'ammoniaque dans la potasse caustique est plus petit que dans l'eau pure, et cela d'autant plus que la liqueur potassique est plus concentrée. Les solutions d'azotate de soude et d'ammoniaque absorbent autant de gaz que l'eau pure ; celles d'azotate de chaux en absorbent davantage. La différence entre le coefficient de solubilité de l'ammoniaque dans l'eau et dans des solutions d'un même sel à divers degrés de concentration est proportionnelle au poids du sel contenu dans l'unité de volume de la liqueur. Cette loi s'applique à toutes les solutions dont le point d'ébullition ne dépasse pas 110°.

L'alcool et l'éther dissolvent également de fortes proportions de gaz ammoniacal.

Toutes ces solutions perdent la totalité du gaz dissous soit dans le vide, soit par le passage suffisamment prolongé d'un gaz étranger, soit par l'action de la chaleur en vase ouvert.

Modes de formation. — Les principales conditions de production de l'ammoniaque sont :

1° L'union directe des éléments. La production d'une molécule de gaz ammoniac est accompagnée d'un dégagement de chaleur correspondant à 26 700 calories ; on peut donc prévoir l'union directe. Malgré cela, elle ne s'effectue que dans des conditions spéciales. D'après Morren, l'étincelle d'induction éclatant entre deux pointes de platine, à travers un mélange d'azote et d'hydrogène, produit de l'ammoniaque. La proportion formée ne peut être que très minime, puisque, en soumettant le gaz ammoniac à l'action d'une série d'étincelles, on double à très peu de chose près son volume, ce qui semble indiquer une décomposition complète, non limitée par un phénomène inverse ; cependant, quelque prolongé que soit le passage des étincelles, on trouve que l'acide chlorhydrique forme de légères fumées. Si à ce moment on introduit dans le mélange d'azote et d'hydrogène (1 vol. Az + 3 vol. H.) un peu moins de 1/2 volume de gaz chlorhydrique et si l'on fait passer l'étincelle pendant un temps suffisant, le mercure remonte peu à peu jusqu'aux fils et le tube se tapisse de sel ammoniac (*Deville, Comptes rendus*, t. LX, p. 317 ; *Morren, ibid., t. XLVIII, p. 342*).

Un mélange d'azote et d'hydrogène provenant de la décomposition de l'ammoniaque par le cuivre au rouge et purifié de toute trace d'ammoniaque par son passage dans de l'acide sulfurique, étant additionné d'un volume équivalent d'acide chlorhydrique et passant dans l'appareil chaud-froid, donne un léger dépôt de sel ammoniac sur le tube froid.

Lorsqu'on dirige un mélange d'environ 3 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'azote à travers un appareil d'induction Siemens, le gaz à la sortie cède un peu d'ammoniaque à l'acide chlorhydrique (Donkin, *Proceedings of the Royal Society*, 12 juillet 1873).

Ces expériences prouvent évidemment une faible tendance à l'union directe des éléments.

2° La réduction des composés oxygénés de l'azote. L'hydrogène libre réduit facilement les divers composés oxygénés gazeux de l'azote, protoxyde, bioxyde, acides azoteux, hypoazotique et azotique, lorsqu'on le fait passer en mélange avec ces produits sur de l'éponge de platine légèrement chauffée, ou sur des corps poreux portés à une température de 300 à 400°. Les produits qui s'échappent à l'autre extrémité du tube rempli d'éponge de platine offrent tous les caractères de la présence abondante de l'ammoniaque. L'hydrogène à l'état naissant réduit de même l'acide nitrique en formant un sel ammoniacal. Il suffit de verser un peu d'acide nitrique dans un appareil d'hydrogène en pleine activité pour voir le dégagement se ralentir et s'arrêter tout à fait. Le métal continue à se dissoudre, mais l'hydrogène est utilisé à la réduction de l'acide nitrique. De même, certains métaux, zinc, fer, cadmium, étain, se dissolvent sans dégagement de gaz dans l'acide azotique étendu ou dans un mélange d'acides azotique et sulfurique étendus en donnant de l'ammoniaque :

$$[10\,AzO^5H + 4Zn_{\prime\prime} = 4\,[2\,(AzO^3)\,Zn_{\prime\prime}] + AzO^5\,.\,AzH^4 + 3H^2O]$$
$$10\,AzO^5HO + 8\,Zn = 8\,AzO^5ZnO + AzO^5\,.\,AzH^3\,.\,HO + 6HO.$$

Le phosphore, l'arsenic et l'antimoine se comportent d'une façon analogue en présence de l'acide nitrique étendu.

Un mélange d'hydrate de potasse ou de soude et d'azotate de potasse donne de l'ammoniaque lorsqu'on le chauffe avec du fer ou du zinc. De même, le bioxyde d'azote et la vapeur d'eau en présence du fer, de l'étain, de certains sulfures métalliques ou de l'hydrogène sulfuré engendrent de l'ammoniaque, dont l'origine est attribuable à une réduction du bioxyde.

3° L'action de la vapeur d'eau ou des hydrates alcalins sur un grand nombre de composés azotés. Nous citerons entre autres :

Les azotures métalliques : les azotures de titane, de bore, de silicium

Les cyanates et les cyanures ;

Un grand nombre d'amides et de composés azotés organiques.

4° Les décompositions putrides et pyrogénées des composés organiques azotés, et notamment des matières protéiques, de la houille, des vinasses de betteraves, de l'urée, etc. Dans ce cas, la formation de l'ammoniaque est souvent accompagnée de celle d'ammoniaques composées. Ainsi dans la distillation sèche des vinasses de betteraves, on obtient des proportions notables de méthylamines ; par celle de la houille on obtient, à côté de l'ammoniaque, de l'aniline et toute une série d'autres ammoniaques composées.

5° On a encore signalé la formation de petites quantités d'ammoniaque dans d'autres circonstances. Ainsi la combustion d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène contenant de l'azote peut donner de l'ammoniaque si l'hydrogène est en excès. Cet effet peut s'expliquer, soit par l'union directe de l'hydrogène et de l'azote sous l'influence de la chaleur développée pendant la formation de l'eau, soit en admettant la production préalable d'acide hypoazotique que l'hydrogène réduirait ultérieurement. Pendant l'oxydation lente du fer au contact de l'air humide il y a formation d'ammoniaque ; d'après M. Cloëz (*Comptes rendus*, t. LII, p. 527), le résultat est subordonné à la présence dans l'air de petites quantités d'acide azotique sans lesquelles il ne se produit pas ; il rentre donc dans l'une des conditions précédentes.

Schœnbein avait cru observer que l'azote et la vapeur d'eau peuvent s'unir directement pour former de l'azotite d'ammoniaque, et Persoz avait annoncé que le protoxyde d'azote mis en présence de la potasse dans certaines conditions de température donne de l'ammoniaque et de l'acide azotique. Ces deux expériences, qui réaliseraient les réactions inverses de la décomposition de l'azotite et de l'azotate d'ammoniaque en eau et azote ou protoxyde d'azote, n'ont pas été confirmées par les recherches ultérieures. Il en est de même de la prétendue formation de l'ammoniaque par l'action combinée de la vapeur d'eau, de l'oxyde de carbone et de l'azote sur la chaux portée à une température élevée (Fleck).

Les observations de M. Dehérain relatives à l'absorption de l'azote libre par un mélange de sucre de raisin et de soude caustique chauffé en vase clos et à la conversion de cet azote en ammoniaque sont en désaccord avec les expériences subséquentes de M. Schlœsing.

État naturel. — En face de causes aussi multiples de production, causes dont quelques-unes, telles que la putréfaction des matières organiques, se présentent d'une manière continue et évidente à la surface de la terre, il n'est pas étonnant de voir l'ammoniaque entrer comme partie constante dans l'atmosphère et dans les eaux naturelles. Dans ce cas,

elle n'est pas libre, mais se trouve combinée soit à de l'acide carbonique, soit à de l'acide azotique. M. Schlœsing a fait dans ces derniers temps une étude très complète sur le régime de l'ammoniaque dans l'air et sur les lois des échanges de ce corps entre l'air, l'eau et le

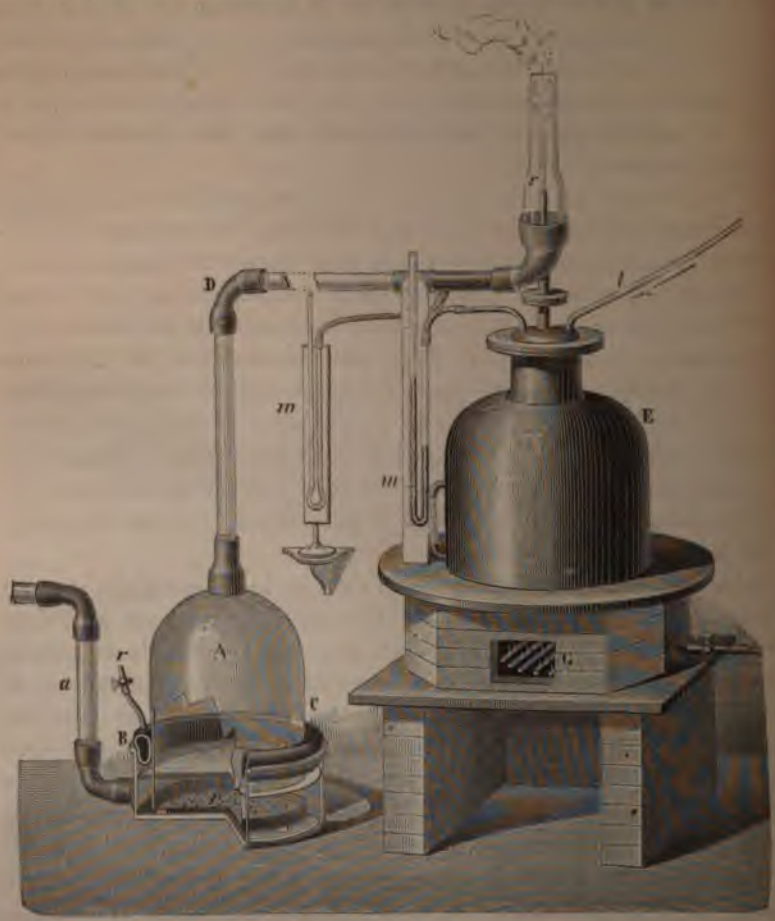


Fig. 39. — Appareil de M. Schlœsing.

a, tuyau d'arrivée de l'air sous le faux fond percé de la cloche A fixée dans le cristallisoir par le caoutchouc B. — D, douille communiquant avec la cheminée *r* dans laquelle passe un jet de vapeur qui détermine l'aspiration. — E, C, chaudière à vapeur. — *m*, *m*, manomètres.

sol. La méthode imaginée pour extraire l'ammoniaque atmosphérique et pour la doser ensuite consiste à faire passer un volume mesuré d'air à travers des appareils d'absorption; le dispositif employé permet d'opérer en peu de temps sur 30 000 litres d'air, à raison de 4500 litres par heure (fig. 39). Une cloche à douille en verre de 3 litres de ca-

é est fermée à sa base par un disque en platine exactement em- sur ses bords et percé de 300 trous de 1/2 millimètre. Elle repose rois cales en verre dans un vase à fond plat un peu plus large et ınt une tubulure assez grande pour amener l'air du dehors. ıace annulaire est fermé au-dessus de la tubulure par un anneau de tchouc, auquel est soudé un tube muni d'un robinet et communi- ıt avec un réservoir d'eau. Sous une charge de 3 à 4 mètres le tchouc se gonfle et forme un joint parfait. On verse 300 grammes ı dans la cloche, dont on fait communiquer la douille avec un aspi- ır assez puissant. L'air pénètre entre les deux fonds, en chassant devant lui, et passe dans la cloche par les trous du disque. Le bar- ment est assez énergique pour que le liquide n'ait plus le temps de unir en couche au fond de la cloche.

ıivant M. Schlœsing, la loi de Dalton, d'après laquelle la quantité ız dissous dans un liquide est proportionnelle, pour une tempéra- constante, à la pression partielle du gaz qui le domine, ne se vérifie ɔour le carbonate d'ammoniaque à des doses comprises entre 0,25 à illigramme par mètre cube. Le rapport entre la teneur en ammo- ıe de l'air et celle de l'eau diminue avec la pression, au lieu de r constant, comme le veut la loi précédente. Ainsi, l'air contenant ' 0^{milligr},001 de carbonate d'ammoniaque par litre, le rapport sera 0034, tandis qu'avec une teneur de 0^{milligr},000025 il tombe à 0018. Pour des doses très faibles de 0^{milligr},03 à 0^{milligr},015, la loi de ın redevient applicable. D'un autre côté, la quantité d'ammoniaque ıute diminue rapidement à mesure que la température s'élève.

Ammoniaque par mètre cube d'air.	Température.	Ammoniaque par litre d'eau.
Milligr.		Milligr
0,06	5°,8.	11,76
»	7°,6.	7,41
»	12°,7.	5,03
»	20°,0.	2,56
0,03	— 0°,1.	7,37
»	+ 1°,1	7,17
»	+ 6°,0.	5,46
»	+ 11°,8.	2,45
»	+ 15°,4.	1,69
»	+ 23°,4.	0,81
0,015	+ 0°,2.	3,76
»	6°,6.	2,69
»	9°,0.	1,63
»	14°,8.	0,96

:haque température correspond un rapport spécial entre l'ammo- e de l'air et celle de l'eau

table suivante donne le *rapport entre* les quantités d'ammonia-

que contenues dans un mètre cube d'air et celle d'un litre d'eau

Température.	Rapport.	Température.	Rapport.
0°	0,0040	14°	0,0151
1°	0.0041	15°	0,0166
2°	0,0042	16°	0,0184
3°	0.0044	17°	0,0202
4°	0,0046	18°	0,0222
5°	0.0050	19°	0,0242
6°	0.0055	20°	0,0263
7°	0,0063	21°	0,0284
8°	0.0072	22°	0,0310
9°	0,0083	23°	0,0339
10°	0,0095	24°	0,0368
11°	0,0108	25°	0.0398
12°	0.0122	26°	0,0438
13°	0,0136		

Cette table peut servir à résoudre toutes les questions d'échanges de l'ammoniaque entre l'air, la pluie et l'eau de mer. Lorsque l'eau se sépare de l'air sous forme solide (neige, grêle, etc.), elle ne contient pas d'ammoniaque libre ou carbonatée.

M. Schlœsing a, en outre, démontré que la terre arable sèche enlève de l'ammoniaque à l'air jusqu'à une certaine limite ; la terre humide agit plus efficacement encore, et comme elle transforme cette ammoniaque en nitrate, la limite de saturation n'est jamais atteinte.

D'après M. Truchot (*Comptes rendus*, novembre 1873), la dose d'ammoniaque contenue dans l'air augmente avec l'altitude. Il a trouvé par mètre cube :

	Milligrammes.
1° A Clermont-Ferrand, à 395 mètres d'altitude. . . .	0,9 à 2,76
2° Au sommet du Puy-de-Dôme, à 1446 mètres d'altit. .	3,18;
3° — du pic de Sancy, à 1884 mètres d'altit. .	5,55.

Les émanations volcaniques contiennent fréquemment de l'ammoniaque; sa formation est attribuée à l'action de la vapeur d'eau sur des azotures : azoture de silicium. Enfin, on trouve ce corps en petites quantités dans beaucoup d'eaux minérales et plus abondamment partout où il y a des matières organiques en voie de décomposition putride.

Préparation. — L'ammoniaque se prépare toujours par la décomposition au moyen de la chaux de ses combinaisons avec les acides, notamment avec les acides chlorhydrique, sulfurique et carbonique. Nous verrons plus tard (*Sels ammoniacaux*) comment on obtient ces produits commerciaux. Les principales sources de composés ammoniacaux sont les eaux vannes ou urines putréfiées et les eaux de condensation du gaz de la houille. Autrefois on retirait l'ammoniaque du sel ammoniac d'Égypte, extrait de la suie provenant de la combustion des fientes de chameau ou des sables de la Cyrénaïque. Le mot ἄμμος signifie sable, d'où celui de τὸ ἀμμωνιακόν donné au sel ammoniac extrait de ces sables.

L'ammoniaque fut découverte en 1612 par Kunckel et isolée à l'état de pureté par Priestley.

Les réactions utilisées sont simples et nettes ; les équations suivantes les résument exactement :

$$[2\,(ClH\,.\,AzH^3) + CaH^2O^2 = CaCl^2 + H^4O^2 + 2\,AzH^3]$$
$$ClHAzH^3 + CaOHO = CaCl + 2\,HO + AzH^3.$$

$$[SO^4(AzH^4)^2 + CaH^2O^2 = SO^4Ca + H^4O^2 + 2\,AzH^3]$$
$$SO^3AzH^3HO + CaOHO = SO^3CaO + 2\,HO + AzH^3.$$

Les déterminations calorimétriques de M. Berthelot prouvent que même à froid et en solution étendue les hydrates alcalins et alcalino-terreux déplacent toute l'ammoniaque des sels ammoniacaux. Ainsi $NaHO\,Aq + ClH\,.\,AzH^3\,.\,Aq$ donne 1070 calories ; la différence des chaleurs de neutralisation des deux corps ($NaHO$ et AzH^3) par ClH est 1120, nombre qui se confond presque avec le premier. Il n'est donc pas nécessaire d'invoquer la volatilité de l'ammoniaque pour expliquer son déplacement par la chaux ; la chaleur n'intervient que pour chasser le gaz de la solution aqueuse qui se produit toujours.

On fait un mélange intime de 1 partie de sel ammoniac en poudre et de 2 parties de chaux éteinte sèche; celui-ci est introduit dans un ballon que l'on achève de remplir avec de la chaux vive en petits fragments pour retenir l'eau ; le ballon est surmonté d'un tube de dégagement permettant de recueillir le gaz sur une cuve à mercure. En chauffant légèrement, on détermine le dégagement régulier de l'ammoniaque. Au lieu du mélange précédent, il suffit de chauffer une solution très concentrée d'ammoniaque caustique du commerce. Pour sécher le gaz il faut éviter l'emploi du chlorure de calcium, qui en absorbe son poids ; la chaux vive et la potasse caustique en plaques servent à cet usage.

Sous le nom d'*alcali volatil* ou d'*ammoniaque* caustique, on trouve dans le commerce des solutions concentrées de gaz dans l'eau. Elles sont généralement colorées en jaune par des matières organiques et renferment du carbonate d'ammoniaque, de l'oxyde de fer, de l'alumine et d'autres impuretés apportées par l'eau.

L'alcali volatil se prépare en grand en utilisant directement les matières premières riches en ammoniaque, telles que les eaux de condensation du gaz de la houille ou les eaux vannes. L'appareil imaginé par M. Mallet pour leur traitement remplit les conditions d'une fabrication économique et régulière (fig. 40 et 41). Il se compose de deux chaudières cylindriques A et B, en tôle, de 2000 litres de capacité, munies d'agitateurs dont les tiges passent par des boîtes à étoupes. La chaudière A est chauffée à feu nu, la seconde B par la chaleur *perdue du foyer* de A. Le dessus de la chau-

dière A communique avec le bas de la chaudière B par un tube courbé *a* ; celle-ci communique successivement avec deux vases laveurs en tôle C contenant un lait de chaux, avec deux serpentins superposés D et E en-

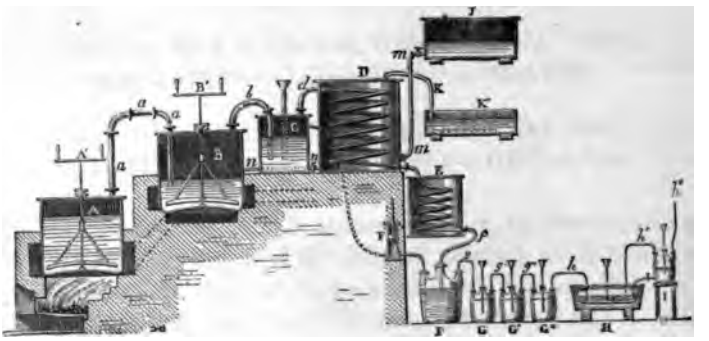


Fig. 40. — Appareil de M. Mallet (coupe verticale).

fermés dans des cylindres clos en tôle, avec une série de flacons laveurs tritubulés F, G, G′, G″, avec un récipient cylindrique horizontal en plomb H entouré d'eau froide et enfin avec un dernier laveur I ; un réservoir J contenant les eaux ammoniacales sert à l'alimentation de l'appareil. Le réservoir J, le vase qui enveloppe le serpentin D, la chaudière B et enfin

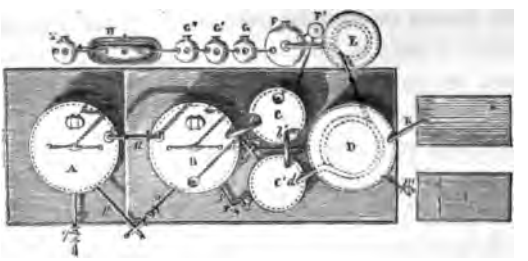


Fig. 41. — Appareil de M. Mallet (projection horizontale).

la chaudière A peuvent être mis par le bas en communication intermittente au moyen de tuyaux *mm*, *nn*, *o*. Le liquide à traiter suit donc une marche inverse de celle des produits volatils, ammoniaque et vapeur d'eau ; il s'échauffe en D en condensant la vapeur aqueuse ammoniacale dans le serpentin et se trouve distillé avec un lait de chaux en B et en A. Le liquide de A, qui est chauffé directement et dont les vapeurs barbotent en B, s'épuise le premier ; quand ce résultat est atteint, on le fait écouler et on le remplace par le contenu de B, qui reçoit à son tour la liqueur chaude de D, avec une certaine proportion de lait de chaux. Avec cette disposition le gaz ammoniac arrive suffisamment épuré au condensateur *H, contenant de l'eau.*

L'appareil Chevalet destiné au traitement des eaux vannes est fondé sur des principes analogues ; il trouvera mieux sa place à l'occasion de la fabrication du sulfate d'ammoniaque.

Frésenius (*Zeitschr. für analyt. Chemie*, 1862, p. 186) conseille la marche suivante pour préparer l'ammoniaque caustique pure dont on fait un si fréquent usage dans les laboratoires. On mélange 6k,5 de chlorhydrate d'ammoniaque cristallisé et 3k,5 de sulfate d'ammoniaque. Le mélange est tamisé et introduit dans un alambic en tôle par couches successives entre lesquelles on interpose de l'hydrate de chaux préparé en éteignant 10 kilogrammes de chaux vive avec 4 litres d'eau ; le tout est arrosé avec 8 kilogrammes d'eau. Le gaz lavé avec de l'eau pure dans un flacon de Woolf passe dans un réfrigérant de Liebig et de là dans un grand ballon contenant 21 kilogrammes d'eau distillée. Un robinet adapté à la partie inférieure du flacon laveur permet la vidange du liquide qui tend à s'y accumuler. On chauffe modérément, et au bout de 5 à 6 heures l'opération est terminée ; on obtient ainsi, à 5 pour 100 près, toute l'ammoniaque contenue dans les sels employés. Le sulfate d'ammoniaque, en fournissant du sulfate de chaux, a pour effet d'empêcher le résidu de durcir et permet un nettoyage plus facile de l'alambic. On peut aussi remplacer le sel ammoniac par du carbonate, à condition de recouvrir son mélange avec la chaux d'une quantité suffisante de chaux pure pour arrêter tout l'acide carbonique.

Le dispositif précédent peut servir pour des opérations sur une moindre échelle ; on remplace alors l'alambic par une cornue lutée en verre ou par une cornue en grès.

Enfin, au lieu de préparer le gaz destiné à la dissolution avec des sels ammoniacaux et de la chaux, il est aussi avantageux de chasser par l'ébullition celui qui se trouve dans l'alcali volatil du commerce. On a soin d'ajouter un peu de lait de chaux pour retenir l'acide carbonique.

M. Tessié du Motay a proposé de préparer industriellement l'ammoniaque en faisant passer un mélange d'hydrogène et de bioxyde d'azote sur de la ponce platinée et chauffée au rouge sombre. On fait réagir dans un cylindre en fonte un mélange de 3 équivalents de sel marin, de 1 équivalent d'azotate de soude et de 4 à 5 équivalents d'acide sulfurique. Il se dégage du chlore et des vapeurs nitreuses. Le gaz est dirigé sur du protochlorure de cuivre qui arrête le chlore et passe à l'état de bichlorure ; les vapeurs nitreuses sont converties en bioxyde d'azote.

Le même auteur a cherché à réaliser la formation de l'ammoniaque en réduisant par l'hydrogène à chaud les azotures de titane, que l'on régénère en faisant passer sur le produit un courant d'azote atmosphérique. Enfin, MM. *Margueritte et de Sourdeval* ont tiré parti de l'action

de la vapeur d'eau à 100° sur le cyanure de baryum. Sous l'influence d'un excès de charbon, le charbon et la baryte chauffés dans un courant d'air atmosphérique fournissent du cyanure de baryum, que la vapeur d'eau ramène à l'état de carbonate de baryte avec production d'ammoniaque. Il est probable que cette réaction est due à la formation préalable de cyanates.

Ces divers procédés n'ont pas été appliqués ; les eaux vannes et les eaux de condensation du gaz de l'éclairage et de la fabrication du noir animal suffisent largement à tous les besoins.

Propriétés chimiques. — Le gaz ammoniac est décomposé en ses éléments par une température suffisamment élevée. Pour rendre la réaction complète, il est nécessaire de porter le tube en porcelaine au rouge vif, après l'avoir rempli de fragments de porcelaine. L'intervention de certains métaux, or, argent, platine, et notamment du fer et du cuivre, facilite singulièrement cette décomposition et permet d'abaisser la température où elle s'opère. Les métaux employés n'augmentent pas de poids ; mais les deux derniers éprouvent dans leur structure des changements remarquables et deviennent grenus et cassants.

L'étincelle électrique produit les mêmes effets que la chaleur ; une série d'étincelles finit par doubler le volume du gaz.

On a

$$AzH^3 (2 \text{ volumes}) = \underbrace{Az (1 \text{ volume}) + H^3 (3 \text{ volumes})}_{(4 \text{ volumes})},$$

comme l'ont observé Scheele et Berthollet.

D'après MM. Buff et Hofmann, 4 centimètres cubes de gaz exigent 1 heure 1/2 pour être décomposés par les étincelles d'une forte machine électrique. Avec un fil de platine de $0^{mm},4$ de diamètre, roulé en spirale et rougi par le passage du courant de 20 couples, on double le volume de 25 centimètres cubes d'ammoniaque en 15 à 20 minutes.

L'arc de la pile produit par 20 couples décompose entièrement 23 centimètres cubes d'ammoniaque en moins de 5 minutes.

Enfin, l'étincelle d'induction ne réclame que 7 minutes pour décomposer 11 centimètres cubes de gaz. La décharge d'induction est rose et entourée d'une large auréole jaune.

L'électrolyse de solutions ammoniacales et la démonstration de la composition en volumes de ce corps s'opèrent facilement à l'aide d'un dispositif tout à fait semblable à celui qui sert pour l'électrolyse de l'acide chlorhydrique. On emploie une solution saturée de sel marin additionnée de 1/10 de son volume d'ammoniaque caustique concentrée (Hofmann, fig. 11).

Le chlore, le brome et l'iode décomposent facilement l'ammoniaque *à l'état gazeux* ou en solution.

Avec le chlore on obtient de l'azote et du chlorhydrate d'ammoniaque comme produit complémentaire, tant que l'ammoniaque est en excès :

$$AzH^3 + 3\,Cl = 3\,ClH + Az,$$
$$3\,ClH + 3\,AzH^3 = 3\,(ClH\,.\,AzH^3).$$

Cependant les réactions ne se passent pas aussi simplement, surtout avec des solutions étendues. Schœnbein a fait observer avec raison qu'il se produit en même temps de l'hypochlorite d'ammoniaque, dont la décomposition est beaucoup plus lente. Ainsi, en mélangeant l'eau de chlore avec un léger excès d'ammoniaque étendue, le départ d'azote est abondant au premier moment, mais on n'obtient guère que les 2/3 de l'azote théorique ; le dégagement se poursuit alors très lentement, et à froid il faut près d'une demi-heure pour arriver à une réaction complète.

On a

$$\left\{\begin{array}{l} Cl^2 + H^2O + 2\,AzH^3 = ClH\,AzH^3 + ClAzH^4O, \\ \quad 3\,(ClAzH^4O) = 2\,Az + ClH\,AzH^3 + 2\,ClH + 3\,H^2O. \end{array}\right\}$$

$$Cl^2 + 2\,HO + 2\,AzH^3 = ClH\,AzH^3 + ClO\,AzH^3HO,$$
$$3\,(ClO\,AzH^3HO) = 2\,Az + ClH\,AzH^3 + 2\,ClH + 6\,HO.$$

Le liquide possède du reste tous les caractères décolorants et autres des hypochlorites.

Lorsqu'il ne reste plus que du sel ammoniac, l'action ultérieure du chlore donne lieu à la formation de chlorure d'azote :

$$ClH\,.\,AzH^3 + 6\,Cl = 4\,ClH + AzCl^3.$$

Le brome se comporte d'une manière analogue.

Avec l'iode et l'ammoniaque caustique, il se forme des produits de substitution iodés très détonants : iodures d'azote, AzI^3 ou $AzHI^2$, AzH^2I.

Le gaz ammoniac est combustible ; on peut faire brûler, quoique difficilement, un jet de ce gaz dans l'air. Dans l'oxygène l'expérience réussit sans peine. On enflamme le gaz s'échappant d'un tube adducteur effilé à l'orifice ouvert d'un flacon rempli d'oxygène ; en plongeant ensuite le tube au centre du flacon, la combustion continue avec une flamme pâle ; réciproquement, on peut faire brûler un jet d'oxygène dans du gaz ammoniac. Il se forme de l'azote, de l'eau et de plus une certaine proportion d'acides nitreux et nitrique.

Un mélange d'azote et d'oxygène en proportions convenables détone violemment dans un eudiomètre lors du passage de l'étincelle.

La combustion de l'ammoniaque à une température moins élevée, sous l'influence de l'*éponge de platine ou du même métal forgé*, donne plus

particulièrement naissance à de l'acide nitrique, à de l'acide nitreux et à de l'acide hypoazotique.

Ainsi, en faisant passer de l'oxygène ou de l'air à travers une solution aqueuse d'ammoniaque, et de là dans un tube rempli dans une portion de sa longueur avec du platine spongieux que l'on chauffe légèrement, les gaz qui s'échappent à l'autre extrémité sont acides et répandent d'épaisses fumées d'azotite et d'azotate d'ammoniaque qui se déposent en anneau. Si dans un vase à précipités à fond mince on introduit une couche d'ammoniaque caustique à 20 pour 100 et si l'on plonge dans l'atmosphère du vase une spirale en fil de platine préalablement chauffée, en même temps que l'on fait passer un courant d'oxygène, la spirale devient incandescente et s'enveloppe de fumées blanches d'azotite d'ammoniaque et de vapeurs rutilantes ; en chauffant légèrement le fond du vase, on peut provoquer la détonation de l'atmosphère. Le noir de platine, même à froid, détermine la formation d'azotite.

L'oxydation du cuivre et de l'oxydule de cuivre en présence de l'air et de l'ammoniaque caustique est accompagnée de la production d'azotite d'ammoniaque, et c'est même à la formation de ce sel qu'est due la solubilité de l'oxyde cuivrique dans l'ammoniaque, celui-ci n'étant pas dissous par l'ammoniaque pure (Peligot, Schœnbein). D'après MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, l'oxygène se partage dans ce cas en deux parties, dont l'une se porte sur le métal et dont l'autre oxyde l'ammoniaque. On a approximativement

$$O^3 + AzH^3 = AzO^2H + H^2O,$$
$$O^6 + 6Cu = 6CuO.$$

L'ozone et l'ammoniaque gazeuse réagissent l'un sur l'autre et donnent des fumées blanches renfermant de l'azotate et de l'azotite d'ammoniaque, ainsi que du bioxyde d'hydrogène (Baumert et Carius). On peut admettre qu'il se forme d'abord de l'azotite et de l'eau oxygénée, ainsi que de l'oxygène ordinaire ; l'azotate serait le produit d'une oxydation ultérieure de l'azotite :

$$2AzH^3 + 4O^3 = AzO^2(AzH^4) + 4O^2 + H^2O^2.$$

Cette réaction peut servir à expliquer la présence des acides azotique et azoteux et du bioxyde d'hydrogène dans l'atmosphère.

Le permanganate de potasse en solution oxyde également l'ammoniaque avec formation d'azotite de potasse et d'hydrate brun d'oxyde manganique ; la chaleur ou la présence de platine spongieux favorise le phénomène.

Un mélange gazeux d'ammoniaque et de protoxyde ou de bioxyde d'azote détone sous l'influence de l'étincelle.

ochlorite ou l'hypobromite de soude alcalins dégagent l'azote de niaque dissous :

$$[3(ClNa\Theta) + 2AzH^3 = 2Az + 3ClNa + 3H^2O]$$
$$3(ClONaO) + 2AzH^3 = 2Az + 3ClNa + 6HO.$$

tilise cette réaction pour le dosage de l'ammoniaque.
ertain nombre d'oxydes métalliques sont réduits par l'ammo- comme ils le seraient par l'hydrogène ; si le métal peut en outre l'azote, comme le titane, il se forme un azoture au lieu d'azote

sumé, l'oxydation de l'ammoniaque fournit soit de l'eau et de soit de l'eau et de l'azotite et de l'azotate d'ammoniaque.
ufre chauffé en vase clos à 100° avec trois fois son poids d'am- ie caustique concentrée se dissout en donnant un liquide rouge it des polysulfures ammoniques et de l'hyposulfite.
le sélénium dans les mêmes conditions, il se forme du séléniure nium $SeH^2 . AzH^3$. Le tellure fournit beaucoup de tellurite. Le re sec absorbe l'ammoniaque et se convertit en un corps foncé lent. A chaud, avec une solution aqueuse ou alcoolique, il dé- l'hydrogène phosphoré avec production d'un composé noir le phosphore ammoniacal). (Flückiger, *Journ. de Pharm.*, (3), p. 453.)
re amorphe décompose l'ammoniaque à chaud, avec incandes- formation d'hydrogène et d'azoture de bore.
rbone ou plutôt le charbon chauffé au rouge dans un courant niaque fournit du cyanhydrate d'ammoniaque et de l'hydrogène :

$$\mathfrak{C} + 2AzH^3 = \mathfrak{C}AzH . AzH^3 + H^2.$$

métaux alcalins, comme le potassium, donnent des produits de tion, lorsqu'on les chauffe en présence du gaz sec :

$$AzH^3 + K = AzH^2K + H.$$

utres métaux sont sans action ou favorisent, comme le cuivre et a décomposition pyrogénée. Le cuivre jaune immergé pendant s heures à froid dans une solution ammoniacale devient friable.
moniaque s'unit directement aux hydracides de la famille du à ceux de la famille de l'oxygène, à un grand nombre de sels et rures : chlorures de calcium, de zinc, d'argent, d'antimoine, de de titane, de bore, de phophore. Elle se combine aussi facile- ix oxydes hydratés et aux acides anhydres. Toutes ces combinai- ouveront mieux leur *place dans l'histoire* des corps auxquels ammoniaque. *Nous n'insisterons que* sur une combinaison intè-

ressante de l'ammoniaque gazeuse avec le nitrate d'ammoniaque. Ce sel tombe en déliquescence à la température et à la pression ordinaires, sous l'influence de l'ammoniaque sèche. La combinaison liquide a une composition variable avec la pression et la température ; elle se comporte dans la plupart des cas comme un mélange de gaz ammoniac et de nitrate d'ammoniaque. A —10° 100 grammes de nitrate absorbent 52gr.5 d'ammoniaque, ce qui correspond à la formule $AzO^3(AzH^4) + 2AzH^3$: la densité du liquide est 1,05. A 28° il est converti avec perte d'ammoniaque en un solide dont la formule est $AzO^3(AzH^4) + AzH^3$; enfin à 80° il ne reste plus que du nitrate (Raoult, *Comptes rendus*, 19 mai 1873; Divers, *Berichte der deut. chem. Gesellsch.*, 1873, p. 75 et 1424).

Les récentes expériences de M. Troost et de M. Ditte tendent à généraliser cette propriété de l'ammoniaque de se combiner en diverses proportions avec les acides.

L'ammoniaque gazeuse et l'oxyde de mercure s'unissent à basse température et sous une forte pression pour donner un composé de formule

$$[AzH^3 . 2HgO] \text{ ou } AzH^3 . 4HgO.$$

Usages. — En raison de sa causticité, l'ammoniaque est employée en médecine comme rubéfiant et pour provoquer la vésication, ou comme révulsif. On l'administre à l'intérieur à petites doses pour combattre les effets de l'ivresse alcoolique et dans la médecine vétérinaire pour détruire le météorisme ; elle agit alors comme absorbant de l'acide carbonique.

L'ammoniaque caustique intervient dans la préparation de l'orseille et dans certaines opérations de teinture. Elle sert à mettre en suspension les écailles d'ablettes au moyen desquelles on fabrique les perles fausses.

Une de ses applications les plus importantes est l'obtention du froid artificiel par la méthode et par les appareils de M. Carré. Les laboratoires de chimie en consomment une grande quantité comme réactif. Enfin, sous la forme de sels elle entre dans la composition des engrais artificiels qui absorbent la majeure partie des produits ammoniacaux.

Analyse. — La composition de l'ammoniaque et le mode de condensation de ses éléments sont établis par la manière dont elle se comporte sous l'influence de l'étincelle électrique ou des décharges d'induction. Le gaz ammoniac disparaît entièrement ou presque entièrement et se trouve remplacé par un volume double d'un mélange de 3 volumes d'hydrogène pour un volume d'azote (Berthollet). Si de la densité de l'ammoniaque

0,5895 nous retranchons 1,5 fois la densité de l'hydrogène,
ou 0,1039

0,4856 le reste est égal à la densité de l'azote 0,971.

L'ammoniaque gazeuse ou en solution se reconnaît facilement à son odeur caractéristique, aux fumées blanches qui se développent autour d'une baguette trempée dans l'acide chlorhydrique que l'on introduit dans le gaz ou que l'on place à proximité de la surface du liquide, en chauffant celui-ci légèrement pour en dégager l'ammoniaque. En remplaçant la baguette par un papier rouge de tournesol, on verra celui-ci bleuir à cause des propriétés alcalines de l'ammoniaque. Des bandelettes de papier Berzélius, imprégnées d'une solution d'alcannine (matiere colorante de la racine d'alcanna) dans l'alcool absolu, constituent un réactif sensible de l'ammoniaque; sous son influence, elles passent du rouge au bleu.

Le réactif de Nessler permet de retrouver des traces d'ammoniaque dissoute, libre ou combinée. Son emploi est fondé sur le trouble ou le précipité brun que donnent l'ammoniaque ou les sels ammoniacaux dans une solution alcaline d'iodo-mercurate de potassium. Ce précipité est de l'iodure de tétramercurammonium, tout à fait insoluble. A une solution chaude et concentrée de 50 grammes d'iodure de potassium on ajoute du sublimé corrosif, jusqu'à ce que le précipité cesse de se redissoudre; on filtre et on ajoute 150 grammes de lessive concentrée de potasse; on étend à 1 litre, puis on reverse quelques gouttes de sublimé, on laisse déposer, on décante et on conserve à l'abri de l'air. Ce liquide peut même servir à des déterminations quantitatives en comparant le trouble qu'il occasionne dans la liqueur soumise à l'examen à celui que donne une solution normale de sulfate d'ammoniaque. Avec des liqueurs exemptes de chaux, on peut ainsi apprécier des différences de 1/5000 de gramme. La température et la présence de l'acide carbonique exercent une influence sur la coloration et la sensibilité de cette méthode.

Le procédé le plus expéditif et le plus exact pour doser l'ammoniaque contenue dans une liqueur est dû à M. Boussingault. Le dispositif suivant, qui n'est qu'une variante de celui de ce savant, donne de bons résultats. Un ballon A (fig. 42), de 1 à 2 litres de capacité, à parois résistantes, contenant de l'eau pure et de la magnésie calcinée, est chauffé dans un bain-marie B ; on y adapte un bouchon en caoutchouc à deux orifices. L'un reçoit l'extrémité d'un réfrigérant descendant de Liebig L, tandis que dans le second se trouve fixé un entonnoir à robinet R de la contenance de 100 grammes environ. L'extrémité opposée du réfrigérant communique au moyen d'un caoutchouc à vide avec un tube en verre qui s'engage dans un bouchon en caoutchouc fixé sur un flacon d'un demi-litre C, à parois épaisses et entouré d'eau froide; le tube pénètre dans le flacon à quelques centimètres du goulot ; un second tube courbé à angle droit et muni *d'un bon robinet en verre r* se trouve adapté au même

bouchon en caoutchouc; il pénètre moins profondément dans le flacon, et son extrémité libre H est reliée à une trompe à vide d'Alvergniat ou à une bonne machine pneumatique. Après avoir introduit dans le flacon un volume connu de solution normale ou décime d'acide sulfurique, on fait le vide aussi complet que possible; puis, fermant le robinet extrême, on fait pénétrer la solution ammoniacale dans le ballon, à l'aide de l'en-

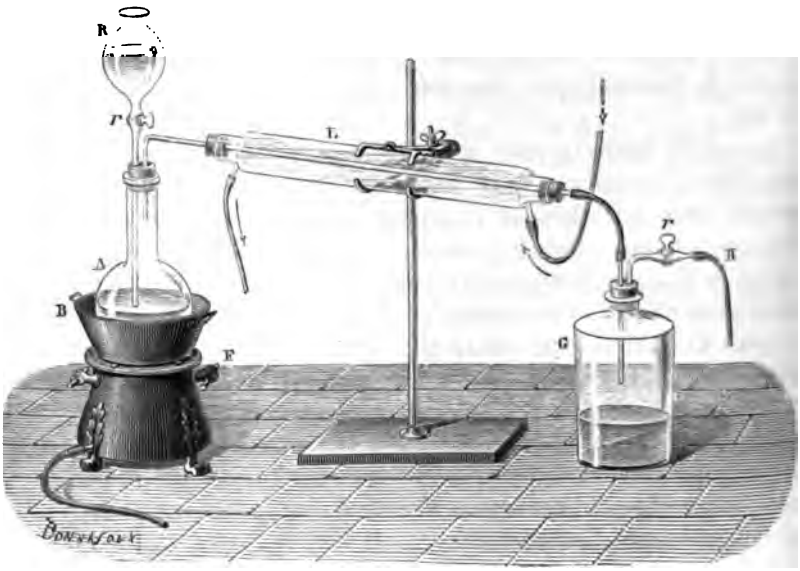


Fig. 42. — Appareil pour le dosage de l'ammoniaque.

tonnoir à robinet, en lavant avec de l'eau et en ayant soin de ne pas laisser rentrer d'air. On chauffe doucement pour provoquer l'ébullition. Au bout d'une demi-heure toute l'ammoniaque a distillé dans le flacon à acide normal. Il suffit de prendre le titre final de l'acide au moyen d'une solution correspondante et titrée de soude. Il est utile d'ajouter que l'appareil, pour fonctionner convenablement, doit tenir le vide, que l'on ne peut pas renouveler, une fois que l'expérience est commencée.

Ammonium. — Les sels ammoniacaux qui résultent de l'union directe de l'ammoniaque avec les hydracides, tels que l'acide chlorhydrique, et avec les oxacides hydratés, tels que l'acide azotique ou l'acide sulfurique, offrent des relations d'isomorphisme très remarquable avec les composés correspondants du potassium. Ces corps étant envisagés comme des produits d'addition représentés par les formules $ClHAzH^3$ [AzO^5HAzH^3] ou AzO^5HOAzH^3, [$SO^4H^2 2AzH^3$] ou SO^3HOAzH^3, on ne peut guère les comparer à leurs analogues les sels potassiques ClK

[AzO^5K] ou AzO^5KO, [SO^4K^2] ou SO^5KO. Pour faire disparaître cette anomalie et ramener les sels ammoniacaux dans la loi générale, d'après laquelle les composés isomorphes ont la même constitution chimique, Ampère a admis l'existence d'un groupement hypothétique, l'ammonium, AzH^4, fonctionnant à la manière d'un métal alcalin et susceptible de remplacer le potassium K, sans altération des formes cristallines. Les composés formulés plus haut deviennent dans cette hypothèse :

$Cl(AzH^4)$, chlorure d'ammonium ;
[$AzO^5(AzH^4)$] ou AzO^5AzH^4O } Azotate et sulfate d'ammonium
[$SO^4\,2AzH^4$] ou SO^5AzH^4O } ou d'oxyde d'ammonium.

Quelques faits d'expérience semblent confirmer dans une certaine mesure cette théorie intéressante. L'ammonium lui-même n'a pu être isolé ; mais on a obtenu une espèce d'amalgame très volumineux, léger et pâteux qui se détruit facilement en donnant de l'ammoniaque et de l'hydrogène dans les rapports de 2 volumes du premier à 1 volume du second ($AzH^3 + H$), ou très près de ces rapports. Il se forme par l'électrolyse d'une solution concentrée de sel ammoniac $ClAzH^4$, en prenant du mercure comme électrode négative. On voit alors le métal se gonfler considérablement ; lorsque le courant cesse de passer, il ne tarde pas à s'affaisser. On obtient un produit analogue en mettant de l'amalgame de sodium en contact avec une solution concentrée de sel ammoniac.

Il est acquis aujourd'hui que le soi-disant amalgame d'ammonium ne possède pas les caractères chimiques des amalgames ; il ne représente que du mercure gonflé comme une éponge par les gaz émulsionnés dans sa masse; aussi son volume se modifie-t-il sous l'influence d'une variation de pression conformément à la loi de Mariotte. Cependant, comme le mélange gazeux, que l'on peut en extraire par la pompe à vide, offre la composition qu'aurait l'ammonium dissocié, on est maître de supposer que le métal complexe se sépare au premier moment sous l'influence du courant pour s'amalgamer et se décomposer presque aussitôt. L'expérience des bulles de mercure que l'on obtient en projetant un jet d'eau violent à la surface d'une couche de mercure prouve l'aptitude de ce métal à former de véritables bulles, semblables, en grand, à celles qui constituent l'amalgame gonflé d'ammonium.

Quoi qu'il en soit, la théorie d'Ampère rend de réels services, en permettant de comparer dans leurs réactions de double décomposition les sels ammoniacaux à leurs isomorphes les sels de potassium.

Phosphures d'hydrogène.

Il existe plusieurs phosphures d'hydrogène. Le plus important de tous a

une formule parallèle à celle de l'ammoniaque et des caractères chimiques qui le rapprochent de ce corps, bien que sa composition en volumes ne soit pas tout à fait la même.

Hydrogène phosphoré gazeux. — $PhH^3 = 1/2$ volume de vapeur de phosphore + 3 volumes d'hydrogène condensés en 2 volumes.

Dans les conditions où il se forme, il est fréquemment accompagné des vapeurs d'un hydrogène phosphoré liquide qui lui communiquent la propriété de s'enflammer spontanément à l'air. De là la distinction que l'on faisait entre les gaz hydrogènes phosphorés spontanément et non spontanément inflammables à l'air, suivant que l'on obtenait le composé PhH^3 exempt ou non du produit liquide volatil.

Les principales circonstances dans lesquelles il prend naissance sont :

1° L'action du phosphore ordinaire sur les hydrates alcalins ou alcalino-terreux, en présence de l'eau et sous l'influence de la chaleur ; comme second terme on obtient un hypophosphite qui peut subir une altération secondaire et se changer en phosphate avec dégagement d'hydrogène. Avec la chaux hydratée ou la baryte, la transformation des hypophosphites est moins à craindre ; il convient donc de faire usage de ces derniers corps, si l'on veut avoir un gaz moins souillé d'hydrogène. On a

$$[Ph^4 + 3KHO + 3H^2O = PhH^3 + 3[PhO^2H^2K]]$$
$$Ph^4 + 3KOHO + 6HO = PhH^3 + 3(PhO2HO . KO).$$

Dans un ballon de 100 à 150 grammes on introduit quelques fragments de phosphore ordinaire et une lessive concentrée de potasse ou de soude, ou bien du phosphore découpé en fragments et emprisonné dans des boulettes de chaux éteinte en pâte épaisse. On laisse le moins d'espace vide possible et l'on chauffe doucement. Lorsque le gaz vient s'enflammer et brûler à l'orifice du ballon, on adapte le tube de dégagement et on le recueille sur la cuve à eau ou sur la cuve à mercure. L'expérience étant terminée, il convient de déboucher l'appareil pour éviter des rentrées lentes d'air pouvant déterminer la formation d'un mélange détonant. Le gaz obtenu ainsi est toujours mélangé à des vapeurs de phosphure spontanément inflammable qui lui communiquent ce caractère ; mais, après quelque temps de concentration, on voit se déposer contre les parois des flacons ou des éprouvettes une légère couche solide jaune, en même temps que disparaît l'inflammabilité spontanée. L'hydrogène phosphoré liquide se convertit, en effet, en hydrogène phosphoré gazeux PhH^3 et en hydrogène phosphoré solide Ph^2H :

$$5PhH^3 = 3PhH^3 + Ph^2H.$$

La lumière favorise cette transformation, qui a également lieu au co

tact de certains corps, tels que l'acide chlorhydrique concentré, l'essence de térébenthine, les substances poreuses.

2° La décomposition du phosphure de calcium ou d'autres phosphures métalliques par l'eau seule ou par l'acide chlorhydrique. La réaction est assez complexe; elle donne également lieu à la formation d'hydrogène et d'hypophosphite. Le phosphure de calcium n'ayant pas une composition définie, nous ne la formulerons pas.

3° La décomposition pyrogénée de l'acide phosphoreux hydraté et de l'acide hypophosphoreux.

Abstraction faite de l'hydrogène, dont la mise en liberté ne peut être évitée, on a

$$[4PhO^3H^3 = PhH^3 + 3PhO^4H^3]$$
$$4(PhO^3 3HO) = PhH^3 + 3(PhO^5 3HO),$$
$$[2PhO^2H^3 = PhH^3 + PhO^4H^3]$$
$$2(PhO 3HO) = PhH^3 + PhO^5 3HO.$$

D'après Hofmann, le gaz fourni par la potasse caustique en excès contient en moyenne 15 pour 100 d'hydrogène; cette proportion peut s'élever à 35 pour 100 si l'on force la dose de phosphore.

Avec la potasse alcoolique le gaz contient jusqu'à 45 pour 100 d'hydrogène.

Avec le phosphure de calcium et l'eau on obtient environ 7 pour 100 d'hydrogène, et moins encore en faisant intervenir l'acide chlorhydrique.

Enfin, dans la décomposition des phosphites et de l'acide hypophosphoreux on trouve un minimum de 6 pour 100 d'hydrogène. Le gaz hydrogène phosphoré étant intégralement absorbé par le chlorure de chaux, il est facile de s'assurer ainsi de la pureté relative des produits.

4° Un bon procédé pour préparer l'hydrogène phosphoré gazeux pur et exempt d'hydrogène consiste à décomposer l'iodhydrate $IHPhH^3$ par l'eau ou par les alcalis.

On laisse tomber peu à peu 50 parties d'eau dans une solution de 100 parties de phosphore dans le sulfure de carbone additionné préalablement de 150 parties d'iode. L'iodhydrate d'hydrogène phosphoré se sublime dans les parties froides de l'appareil, et on achève de le dégager en chauffant légèrement le sulfure de carbone. Ceci fait, on introduit dans un petit ballon l'iodhydrate mélangé de fragments de verre, et on laisse tomber goutte à goutte une solution concentrée de potasse, qui dégage régulièrement du gaz phosphure d'hydrogène pur, non spontanément inflammable. On en obtient 1 litre pour 78^{gr},3 d'iodhydrate (Hofmann, *Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, t. IV, p. 200.)

M. Riban absorbe l'hydrogène phosphoré mélangé à l'hydrogène au moyen d'une solution chlorhydrique de protochlorure de cuivre qui est

sans action sur le second gaz et dégage ensuite le phosphure sous l'influence de la chaleur.

5° L'hydrogène phosphoré se forme encore par l'action du phosphore rouge sur des solutions concentrées d'acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, à 160° :

$$\left[\begin{array}{c} 3\,HI + Ph^2 = PhH^3 + PhI^3 \\ PhI^3 + 3\,H^2O = Ph\,O^3H^3 + 3\,HI \end{array}\right].$$

L'action est donc continue.

L'hydrogène phosphoré, PhH^3, est un gaz incolore, d'une odeur fortement alliacée. L'eau n'en dissout à 15° que 0,1122 de son volume; l'alcool, l'éther et les essences en dissolvent davantage. Sa densité par rapport à l'hydrogène est égale à 17,5 (Dumas).

Il est vénéneux et agit surtout en privant l'hémoglobine de l'oxygène qui s'y trouve fixé. Le sang artériel peut en absorber jusqu'à 26,7 pour 100 de son volume. Pur, il ne s'enflamme pas à l'air à la température ordinaire; mais il suffit de le chauffer au-dessous de 100°, vers 60 à 70°, pour le rendre inflammable. Il s'enflamme au contact d'une goutte d'acide azotique fumant, du chlore, du brome ou du chlorure de chaux. Graham a montré qu'il devient inflammable par son mélange avec une trace d'acide azoteux. En effet, s'il est dirigé à travers une couche d'acide nitrique d'une densité de 1,34 et dépouillé de vapeurs nitreuses, il en sort sous forme de bulles qui ne prennent pas feu ; mais, en ajoutant quelques gouttes seulement d'acide azotique fumant, on provoque l'inflammation spontanée. Les produits de sa combustion à l'air sont l'eau et l'acide phosphorique. C'est à ce dernier que sont dues les belles couronnes blanches qui s'élèvent sous forme d'anneaux tourbillonnants lorsqu'une bulle de gaz spontanément inflammable s'échappe dans l'air, après avoir traversé l'eau.

La chaleur décompose aisément l'hydrogène phosphoré gazeux en ses éléments; il en est de même de l'étincelle d'induction; la décomposition commence tout de suite et se complète en 5 minutes. 20 centimètres cubes de gaz donnent 30 centimètres cubes d'hydrogène pur Une spirale de platine incandescente donne lieu à un phénomène analogue, mais le métal devient rapidement cassant et fusible.

Le chlore, le brome et l'iode attaquent énergiquement le gaz en s'emparant de l'hydrogène; le phosphore est mis liberté ou s'unit à un excès de l'élément halogène. Lorsqu'on fait l'expérience avec le chlore, il est prudent de diluer ce dernier avec de l'acide carbonique et de ne l'ajouter que bulle à bulle, en attendant chaque fois que l'effet, qui est accompagné de dégagements de chaleur et de lumière, se soit produit. Sans ces précautions, on s'exposerait à des détonations violentes.

endances de l'hydrogène phosphoré sont faiblement basiques, celles de l'ammoniaque; il peut s'unir aux hydracides, et notam- ıx acides iodhydrique et bromhydrique. Ces composés sont, il est u stables; mais ce n'est là qu'un fait accessoire, puisque certains de substitution du phosphure d'hydrogène, tels que la triéthyle méthylphosphine $Ph(C^2H^5)^3$, $Ph(CH^3)^3$ révèlent des aptitudes très ɜs à s'unir aux hydracides. L'acide chlorhydrique forme, à basse ture ou sous pression, une combinaison solide (Ogier).

ıétaux décomposent à chaud l'hydrogène phosphoré avec pro- d'hydrogène et de phosphure.

ıse. — L'odeur alliacée spéciale, la propriété de brûler facile- contact de l'air avec une flamme éclairante et avec production phosphorique, l'absorption complète par une solution de chlo- chaux ou par une solution chlorhydrique de protochlorure de sont des caractères suffisants pour permettre de distinguer faci- a présence de ce gaz. Il noircit, du reste, un papier imprégné argent.

mposition est établie par le volume d'hydrogène mis en liberté ıfluence de l'étincelle d'induction.

avons dit plus haut qu'on obtenait 3 volumes d'hydrogène pur ɔlumes initiaux de gaz :

la densité de l'hydrogène phosphoré.	1,212
ranchons 1,5 fois la densité de l'hydrogène.	0,104
la différence.	1,108

ɜ poids de phosphore uni à 0,104 d'hydrogène. Ce poids est ment égal au quart de la densité de vapeur du phosphore prise ; comme l'atome 31 du phosphore occupe la moitié du vo- l'atome 1 de l'hydrogène, il en résulte que l'hydrogène phos- t constitué par 1 atome de phosphore uni à 3 atomes d'hydro- ır former 2 volumes. On arrive aux mêmes résultats en chauffant ène phosphoré dans une cloche courbe avec du sodium.

ıhure d'hydrogène liquide, PhH^2 ou Ph^2H^4. — Les chimistes ont ps discuté sur la cause de l'inflammabilité et de la non-inflam- des gaz hydrogènes phosphorés. Ces différences, attribuées à une composition distincte, furent expliquées ensuite par les ɔtropiques dans lesquels le phosphore se trouverait dans la com- , lorsque Rose eut démontré qu'ils avaient tous la même com- . En 1845, M. P. Thénard découvrit la véritable raison de ces ɜs, et montra que la propriété du gaz phosphure hydrique de mer spontanément est due à la présence de vapeurs d'un phos- quide et *condensable, éminemment* combustible.

Un flacon à trois tubulures F (fig. 43), aux trois quarts rempli d'e chauffé au bain-marie, porte à la tubulure centrale un tube droit p geur T, d'un diamètre assez grand pour permettre l'introduction de ments prismatiques ou cylindriques de phosphure de calcium obten l'action de la vapeur de phosphore sur la chaux vive incandescente. que l'air de l'appareil est expulsé par le gaz combustible. on ada l'une des tubulures latérales un tube R courbé comme l'indique la fi

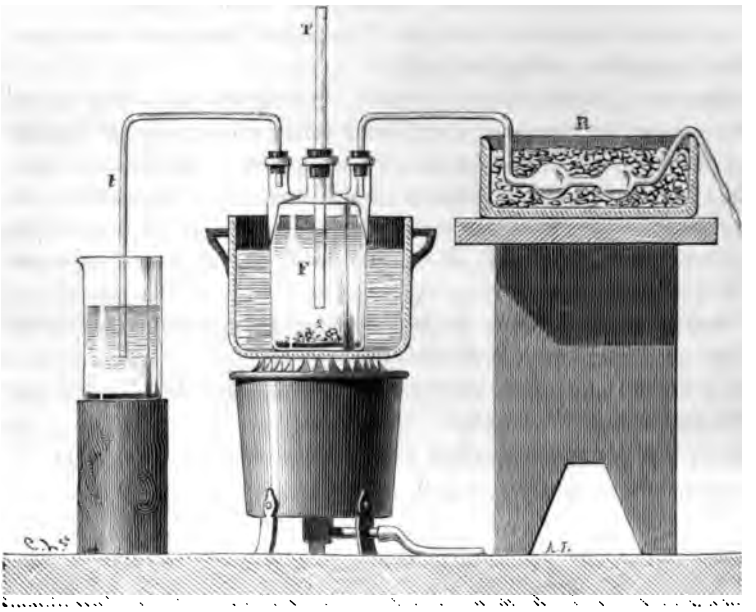


Fig. 43 — Appareil pour la préparation de l'hydrogène phosphoré liquide.

et offrant dans sa partie horizontale des renflements soufflés. Le tube à la troisième tubulure plonge dans de l'eau et sert de tube de dé ment accessoire et temporaire. Les ampoules soufflées sont ento d'une bon mélange réfrigérant, et l'expérience est conduite dans l'o rité. Dans ces conditions, le phosphure liquide produit en même t que le gaz, et entraîné par lui sous forme de vapeurs, se condense les ampoules, et lorsqu'il s'en est accumulé une quantité suffisant ferme à la lampe les deux côtés de la branche refroidie; c'est à ce ment que le tube accessoire devient nécessaire.

Le liquide ainsi obtenu est incolore, très réfringent, dense et no lidifiable à — 20°. Ses vapeurs mélangées en quantité suffisante gaz combustible, tel que l'oxyde de carbone ou l'hydrogène, lui con niquent la propriété de s'enflammer spontanément.

Il se décompose déjà à 30°, surtout sous l'influence de la lumiè

n général dans toutes les conditions qui enlèvent au gaz son inflammabilité spontanée.

D'après M. Croullebois, sa densité de vapeur conduirait à la formule $Ph^2H^6 = 2$ volumes; mais la méthode suivie pour la mesurer est sujette des critiques trop fondées pour que l'on puisse admettre ce résultat mme définitif, et le poids moléculaire du corps reste incertain; quant x rapports de combinaison du phosphore avec l'hydrogène, on les a ablis en décomposant un poids connu de phosphure liquide par la mière, dans une cloche remplie de mercure, en pesant le phosphore ore et en mesurant l'hydrogène. Il est préférable de diriger la vapeur un poids connu de ce corps à travers un tube pesé d'avance et conant du cuivre chauffé qui absorbe le phosphore, tandis que l'hydrone passant sur de l'oxyde de cuivre forme de l'eau, que l'on dose mme dans une analyse organique.

Phosphure solide, Ph^2H ou Ph^4H^2. — C'est le produit qui prend naisnce par la destruction de l'hydrure liquide PhH^2 sous l'influence de lumière ou de l'acide chlorhydrique. Il est jaune clair, d'une leur faiblement phosphorée. Il ne luit pas dans l'obscurité et ne s'enamme que vers 160°. A 175°, à l'abri de l'air, il se décompose et onne de l'hydrogène.

D'après Rüddorff, il prendrait encore naissance par la décomposition u biiodure de phosphore sous l'influence de l'eau. Ce corps n'offre du este qu'un intérêt très secondaire.

Hydrogènes arséniés ou hydrures d'arsenic.

De même que le phosphore, l'arsenic ne peut pas s'unir directeent à l'hydrogène, tandis que par voie de double échange on obent deux composés, dont l'un, le plus important, est gazeux et dont utre est solide.

L'hydrogène arsénié gazeux a une composition en tout semblable à lle de l'hydrogène phosphoré PhH^3. Il est formé de 1 atome ou 2 volume de vapeur d'arsenic uni à 3 atomes ou à 3 volumes d'hydrone, le tout formant 2 volumes.

Il prend naissance par l'action de l'acide chlorhydrique ou de l'acide lfurique étendu sur certains arséniures, et notamment sur ceux de zinc d'étain. Les arséniures alcalins, en présence de l'eau seule, dégagent alement de l'hydrogène arsénié.

Toutes les fois que l'on ajoute un composé oxygéné de l'arsenic, ides arsénieux et arsénique, dans un appareil où l'on prépare de ydrogène par la méthode ordinaire, le gaz naissant réduit l'oxyde rsenic, qui *se convertit en eau et en hydrure* d'arsenic : ce dernier est

alors mélangé à beaucoup d'hydrogène. On a utilisé cette réaction très sensible (Marsh) pour déceler les moindres traces de composé arsenical.

Le procédé le plus avantageux pour préparer le gaz hydrogène arsénié est celui de Soubeiran.

On commence par chauffer dans une cornue en grès un mélange à parties égales de zinc finement granulé et d'arsenic métallique en poudre. Les deux corps se combinent avec dégagement de chaleur; la masse entre même en fusion. Le culot d'arséniure de zinc [As^2Zn^3] ou $AsZn^3$, que l'on trouve après refroidissement en brisant la cornue, est réduit en fragments et introduit dans un appareil semblable à celui qui sert à préparer l'hydrogène. Après avoir versé de l'eau dans le flacon, on y ajoute peu à peu par le tube de sûreté de l'acide sulfurique étendu ou de l'acide chlorhydrique. Il faut avoir soin de s'assurer d'avance que l'appareil ne fuit d'aucune façon et recueillir dès le début le gaz mélangé d'air dans une première cloche, que l'on portera au dehors pour en brûler le contenu. L'hydrogène arsénié est, en effet, excessivement vénéneux, et il faut éviter de le respirer même dilué par beaucoup d'air. Plusieurs chimistes ont été gravement indisposés pour avoir négligé ces précautions, et quelques-uns ont même succombé, Gehlen entre autres, aux suites de l'empoisonnement.

L'hydrogène arsénié est incolore, d'une odeur alliacée prononcée. A — 40°, il se condense sous la forme d'un liquide limpide et mobile. Sa densité gazeuse est égale à 2,695, d'après M. Dumas.

Il peut se conserver sans altération à l'abri de l'air et de l'humidité; mais s'il contient de l'oxygène, il s'oxyde peu à peu, en déposant de l'arsenic métallique contre la paroi du vase.

Enflammé au contact de l'air à l'extrémité d'une éprouvette, il brûle avec une flamme livide et développe des fumées blanches d'acide arsénieux. Un mélange de ce gaz et d'oxygène ou d'air peut être enflammé par l'étincelle ou par un corps en ignition; sa combustion est accompagnée d'une détonation. Si l'oxygène n'est pas en excès, il se dépose de l'arsenic métallique. Il est remarquable qu'un mélange de 1 partie en volumes d'hydrogène arsénié et de 5 parties d'oxygène ou de 4 à 6 parties d'air ne donne pas de combustion, lorsqu'on essaye de l'enflammer; il y aurait là une limite de dilution assez peu éloignée des proportions de combustion complète (2 volumes AsH^3 pour 3 volumes d'oxygène).

La chaleur et l'étincelle d'induction décomposent très facilement l'hydrogène arsénié en ses éléments.

Il suffit de faire passer le gaz pur ou étendu d'un autre gaz inerte à travers un tube chauffé au rouge sombre pour déterminer le dépôt complet de l'arsenic dans les parties plus froides.

L'eau en dissout environ 1/5 de son volume.

ilore le décompose avec dégagement de lumière ; chaque bulle ntroduite donne lieu à une flamme accompagnée d'une légère n ; il se sépare de l'arsenic.

ome et l'iode agissent d'une façon analogue, et si l'élément ha- st employé en excès, il se forme du chlorure, du bromure iodure d'arsenic.

gents oxydants, tels que l'eau de chlore, les solutions de chlo- colorants, l'acide nitrique, l'eau régale et l'acide sulfurique é, l'oxydent plus ou moins énergiquement, en donnant de l'eau cide arsénieux, ou de l'acide arsénique, quelquefois de l'arsenic ydrogène étant seul brûlé.

étaux chauffés au contact de ce gaz donnent lieu à un déga- l'hydrogène et à la formation d'un arséniure. Avec les oxydes ies, oxyde de cuivre, on obtient de l'eau et un arséniure. ence des sels métalliques, il fournit des précipités d'arsé- ivec les sels d'or ou d'argent, le précipité est constitué par et l'arsenic est transformé en acide arsénieux. Le sulfate cui- osorbe entièrement l'hydrogène arsénié et peut ainsi servir à a présence de l'hydrogène libre qui est sans action sur ce sel. orure de mercure en solution concentrée absorbe également arsenical en donnant comme produit ultime un arséniure de noir [As^2Hg^3] ou $AsHg^3$, qui se précipite d'abord en combi- ec du chlorure mercurique.

iposition du gaz hydrogène arsénié a été déterminée en mesu- olume d'hydrogène pur qui reste lorsqu'on a chauffé un volume ydrogène arsénié avec un métal, tel que le zinc, l'étain ou le po- On trouve 1,5 volume d'hydrogène pour 1 volume du gaz primitif.

anchant de la densité de l'hydrogène arsénié. . . .	2,695
et demie la densité de l'hydrogène.	0,104
la différence.	2,591

au quart de la densité de vapeur d'arsenic, 10,6. La constitu- hydrogène arsénié est donc la même que celle de l'hydrogène é. Un atome ou 1/2 volume d'arsenic est combiné à 3 atomes olumes d'hydrogène pour former 2 volumes.

r, la manière de brûler à l'air avec une flamme livide et un rsenic noir accompagné de fumées blanches d'acide arsénieux, position par la chaleur, dans un tube, avec dépôt d'un anneau , l'absorption par le sulfate de cuivre, par le sublimé corrosif sels d'argent, sont des caractères propres à mettre en évidenc tites quantités d'hydrogène arsénié.

isonnement *par ce gaz est accompagné* de lassitude, de

tiges, de nausées, de vomissements et de constipation opiniâtre. (connaît guère de contre-poison efficace ; le thé chaud n'est qu'un cissant, et l'hydrogène sulfuré, dont on a proposé l'emploi, ne guère agir qu'en augmentant l'empoisonnement.

L'hydrogène arsénié est neutre et ne forme pas de combinaisons les acides ; mais ses dérivés de substitution, les arsines à rad alcooliques, se rapprochent de l'ammoniaque et des phosphine leurs caractères basiques.

Hydrure d'arsenic solide. — On connaît un hydrure d'a solide, dont la composition correspond probablement à la fo As^2H. Il se présente sous la forme d'une poudre rouge-brun volumi insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, décomposable à avec dégagement d'hydrogène. On l'obtient en traitant par l'acide chl drique un alliage de 1 partie d'arsenic et de 5 parties de zinc. Des posés brun foncé analogues, envisagés comme des hydrures d'ar se forment par la décomposition de l'arséniure de potassium au c de l'eau, par l'électrolyse de l'eau avec une électrode négative en a métallique, par la réduction de l'acide arsénieux dans l'appar Marsh au moyen de l'hydrogène naissant et en présence d'une quantité d'un azotate. Ce corps n'offre qu'un intérêt secondaire.

Hydrogène antimonié.

L'antimoine s'unit indirectement à l'hydrogène pour donner u inodore et incolore, insoluble dans l'eau, prenant naissance dan conditions analogues à celles qui président à la formation de l'hydr arsénié : action des hydracides ou des oxacides hydratés étendu certains antimoniures métalliques ; réduction par l'hydrogène na des composés antimoniques, oxydes ou chlorures. Le procédé le avantageux consiste à décomposer l'antimoniure de potassium l'acide chlorhydrique. Quelque soin que l'on prenne, il est to mélangé à une très forte proportion d'hydrogène ; aussi ne conn pas exactement ses caractères physiques. La chaleur le décompos lement en hydrogène et en antimoine ; mélangé avec de l'oxygène l'air, il brûle avec une flamme blanche livide et donne de l'acide monieux et de l'eau ; avec une quantité insuffisante d'air il y a co tion incomplète et dépôt de métal. Le chlore, les oxydants, le taux, les oxydes métalliques et les sels se comportent avec lui à p chose près comme avec l'hydrogène arsénié.

Sa composition n'a pu être établie qu'indirectement et par anal on la représente par la formule SbH^3. L'existence d'un assez grand bre de dérivés de substitution à radicaux alcooliques et les prop

basiques de ces corps rangent nettement, et sans doute possible, l'hydrogène antimonié à côté de l'ammoniaque, etc.

On a signalé un hydrogène antimonié solide, formé dans des conditions analogues à celles qui fournissent l'hydrogène arsénié As^2H, et notamment par l'attaque, au moyen de l'acide chlorhydrique, d'un alliage riche en zinc.

Combinaisons du carbone avec l'hydrogène, hydrogènes carbonés ou carbures d'hydrogène

Le nombre des carbures d'hydrogène connus jusqu'à présent est très grand, et tout porte à croire qu'il augmentera successivement, à mesure que les moyens de synthèse se multiplieront. Leur étude trouvera plus naturellement sa place dans les chapitres consacrés à la chimie organique, et si nous en détachons ici les termes les plus simples, c'est en partie pour ne pas laisser une lacune complète dans l'histoire générale des composés hydrogénés des métalloïdes, en partie aussi pour satisfaire aux conditions actuelles de l'enseignement classique.

En donnant à tous ces carbures des formules qui équivalent à 2 volumes de gaz ou de vapeur, formules réclamées du reste impérieusement par leur mode de formation et par l'ensemble de leurs réactions chimiques, on arrive à les grouper tous dans une expression générale unique. Construisons à cet effet, avec tous les carbures connus, une table à deux entrées, renfermant des séries parallèles, horizontales et verticales. Chaque ligne horizontale comprendra des carbures contenant le même nombre d'atomes de carbone ; ces lignes seront superposées de manière qu'en allant de haut en bas, ce nombre augmente d'une unité, d'une ligne à l'autre ; enfin, dans chaque rangée horizontale, les termes constituants seront groupés de façon que les carbures d'une même série verticale offrent une relation constante entre le nombre des atomes de carbone et celui des atomes d'hydrogène. On obtient ainsi un *schema* qui comprend non seulement tous les cas observés, mais qui permet d'en prévoir de nouveaux, en tirant parti des lois régulières de dérivation ainsi établies.

La comparaison de tous les carbures d'hydrogène montre qu'ils satisfont aux règles suivantes, quel que soit le nombre des atomes de carbone de la molécule.

1° Le minimum d'hydrogène est de 2 atomes.

2° Le nombre des atomes d'hydrogène est pair.

3° La limite de saturation est toujours atteinte pour un nombre d'atomes d'hydrogène égal à 2 fois le nombre des atomes de carbone + 2.

D'après cela, tous les cas possibles sont représentés par l'expression générale

$$C^m H^{2m+2-2p} \quad \text{ou} \quad C^m H^{2(m+1-p)},$$

m étant un nombre entier pouvant varier depuis l'unité jusqu'à une valeur indéterminée, p étant entier et pouvant varier de 0 jusqu'à m.

Les séries horizontales comprendront les termes ayant la même valeur de m, p variant de 0 à cette valeur, c'est-à-dire tous les degrés possibles de saturation par l'hydrogène d'un même groupement d'atomes de carbone.

Les séries verticales seront, au contraire, formées de termes pour lesquels p garde la même valeur, tandis que m change de 1 à une limite indéterminée.

L'expression générale $C^m H^{2(m+1-p)}$ ne résume que les cas possibles de saturations plus ou moins complètes d'un groupement C^m formé d'un nombre m d'atomes de carbone ; mais elle ne prévoit pas l'existence de plusieurs groupements C^m distincts et ayant la même valeur de m. L'observation d'un grand nombre de cas d'isomérie dans la classe des carbures prouve que cette multiplicité est réelle. Ainsi, après avoir déterminé les lois de saturation par l'hydrogène des divers groupements C^m, il faut, en outre, chercher celles qui fixent le nombre possible de ces groupements pour chaque valeur de m; alors seulement il sera permis de dresser la liste générale et complète de tous les carbures, tant isomères que non isomères. Ce second côté de la question sera examiné en chimie organique.

Les seuls carbures que nous étudierons ici sont :

L'hydrogène protocarboné, hydrure de méthyle, formène, gaz des marais, méthane,

$$[CH^4] \quad C^2H^4 ;$$

l'acétylène,

$$[C^2H^2] \quad C^4H^2 ;$$

l'hydrogène bicarboné, éthylène ou gaz oléfiant,

$$[C^2H^4] \quad C^4H^4 ;$$

l'hydrure d'éthyle, diméthyle ou éthane,

$$[C^2H^6] \quad C^4H^6.$$

Si l'on n'envisage que les rapports de combinaison, ces quatre carbures peuvent être réunis dans une série qui vérifie la loi des propor-

tions multiples. On a, en effet :

CH (acétylène).
CH^2 (éthylène).
CH^3 (hydrure d'éthyle).
CH^4 (hydrogène protocarboné).

Mais ce rapprochement est artificiel, car l'ensemble des réactions de l'acétylène, de l'éthylène et de l'hydrure d'éthyle démontre que les trois premières formules CH, CH^2, CH^3 doivent être doublées; les densités gazeuses conduisent aux mêmes conclusions.

L'action générale de la chaleur sur les carbures et les transformations multiples auxquelles elle peut donner lieu, seront étudiées dans un chapitre spécial, en chimie organique.

Les chaleurs de formation des carbures précédents peuvent se calculer d'après leurs chaleurs de combustion et celles de leurs éléments.

Soient q_c, q_h, q_{ch} les chaleurs de combustion de 1 atome de carbone, de 1 atome d'hydrogène et de 1 molécule de carbure, la chaleur de formation Q pour 1 molécule est donnée par l'expression

$$Q = [mq_c + nq_h] - q_{ch}.$$

Pour l'acétylène et l'éthylène, on trouve une valeur négative qui prouve que ces deux carbures sont formés avec absorption de chaleur.

On a d'après M. Berthelot :

	Chaleur de formation.
Acétylène C^2H^2	— 64000
Éthylène C^2H^4	— 8000
Formène CH^4	+ 22000
Hydrure d'éthyle C^2H^6	+ 28000

L'analyse des carbures d'hydrogène gazeux se fait de la même manière, quelle que soit leur composition. Un volume connu a de carbure est mélangé à un volume b d'oxygène, égal à 10 ou 15 fois le volume de carbure. Cette proportion, qui dans tous les cas dépasse de beaucoup celle nécessaire à une combustion complète, a pour but de diluer le mélange détonant. On introduit un volume connu de ce mélange dans un eudiomètre long de 76 centimètres environ, et l'on fait passer l'étincelle sous une pression de 20 centimètres à peu près ; au besoin, on ajoute du gaz de la pile pour favoriser la propagation de la combustion. Dans ces conditions l'explosion est peu intense. L'acide carbonique est mesuré par absorption au moyen d'une balle de potasse humide, fixée à l'extrémité d'un fil de fer, que l'on fait passer dans le gaz. Soient c le volume d'acide carbonique et d le volume de l'oxygène restant, on a tout les éléments pour calculer la composition : $b - d$ représente l'oxygène consommé, et puisque l'acide carbonique contient

son propre volume d'oxygène, $b - d - c$ donne l'oxygène qui a servi à faire de l'eau et $2(b - d - c)$ représente le volume d'hydrogène. Ajoutons que tous ces volumes sont supposés ramenés par le calcul à la température de 0° et à la pression normale de 760. Pour les détails des manipulations, nous renvoyons à l'analyse des gaz.

L'hydrogène protocarboné et l'hydrure d'éthyle ont des propriétés très voisines, comme cela arrive généralement pour une même valeur de p et des valeurs de m très rapprochées, ou pour deux termes voisins d'une même série verticale ou homologue.

Hydrogène protocarboné ou formène [CH^4] ou $C^2H^4 = 16$.

Ce corps forme, en mélange avec de l'acide carbonique, de l'oxygène et de l'azote, la masse principale du gaz qui se dégage en grosses bulles lorsqu'on remue la vase des marais. On peut facilement le recueillir en disposant au-dessus du fond un flacon renversé, muni d'un large entonnoir et rempli d'eau (fig. 44). Il se rencontre en proportions souvent considérables dans les fissures et les cavités des couches de houille, où il est emprisonné sous pression, et d'où il peut se répandre dans les galeries de mine et constituer des mélanges détonants appelés *feu grisou* ou *feu terrou*. Les volcans de boues et les sources de gaz combustibles qui s'échappent d'une manière continue et depuis des siècles dans certaines localités, sont principalement dus à des dégagements d'hydrogène protocarboné.

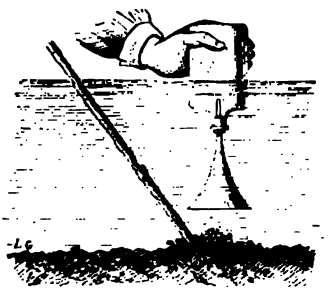


Fig. 44. — Extraction du gaz des marais.

Il prend naissance par la décomposition lente des détritus végétaux, ou par leur distillation sèche; le gaz de l'éclairage en renferme plus ou moins, de 30 à 72 pour 100, suivant les houilles employées et suivant leur traitement.

Le procédé le plus convenable pour l'obtenir pur dans les laboratoires est fondé sur la décomposition des acétates en présence d'un excès d'alcali hydraté et sous l'influence de la chaleur :

$$[C^2H^3NaO^2 + NaHO = CH^4 + CO^3Na^2]$$

Acétate de soude. Soude caustique. Formène. Carbonate de soude.

$$C^4H^3O^3NaO + NaOHO = C^2H^4 + 2CO^2NaO.$$

On fait un mélange de parties égales d'acétate de soude cristallisé et de potasse caustique solide, auquel on ajoute une partie et demie de chaux vive en poudre, pour éviter l'action trop énergique de l'alcali sur

les parois du vase. Le tout est chauffé dans un ballon ou dans une cornue munis d'un tube de dégagement; on recueille le gaz sur la cuve à eau ou sur la cuve à mercure. Un mélange d'acétate de soude, sec et préalablement débarrassé de son eau de cristallisation, avec un peu plus que son poids d'hydrate de baryte cristallisé, convient aussi pour cet usage.

M. Berthelot a réalisé la synthèse du formène, en partant des éléments, par l'action simultanée de l'hydrogène sulfuré et des vapeurs de sulfure de carbone sur le cuivre chauffé au rouge; on obtient, en outre, d'autres carbures plus complexes.

Lorsqu'on fait passer plusieurs fois dans un tube de verre sillonné par la décharge obscure (effluve) un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone, on constate une diminution de volume; au bout de 5 heures le gaz contient 5 à 6 pour 100 de formène produit d'après l'équation

$$CO + H^6 = CH^4 + H^2O \text{ (Brodie).}$$

Le formène est un gaz incolore, presque inodore, d'une densité égale à 0,5566. Il a été rangé pendant longtemps au nombre des gaz permanents; M. Cailletet est parvenu à le liquéfier dans son appareil (tome I, page 31) et à constater la production d'un épais brouillard au moment de la détente du gaz refroidi à zéro et fortement comprimé. 100 volumes d'eau à zéro en absorbent $5^{vol.},449$; l'alcool en dissout environ la moitié de son volume. D'après Carius, le coefficient d'absorption dans l'alcool à diverses températures est donné par la formule

$$C = 0,522586 - 0,002865\,t + 0,0000142\,t^2.$$

Propriétés chimiques. — Le formène se comporte comme un corps saturé, impropre à former directement des composés plus complexes. On ne peut agir sur lui que par voie de substitutions régulières et en remplaçant l'hydrogène par des quantités équivalentes d'autres éléments ou de groupements complexes, ou encore en lui faisant subir des altérations profondes, qui détruisent entièrement le type auquel il appartient.

Le formène chauffé au rouge sombre dans une cloche courbe, pendant un quart d'heure, résiste presque complètement. Au rouge vif dans un tube de porcelaine, il donne de l'acétylène $2(CH^4) = C^2H^2 + H^6$, ainsi que les produits de condensation de l'acétylène (benzine, styrolène) et les carbures qui dérivent de l'action de l'acétylène sur le styrolène (naphtaline). Ces réactions secondaires sont représentées par les équations :

$$\underset{\text{Acétylène.}}{3(C^2H^2)} = C^6H^6 \text{ (benzine),}$$

$$4(C^2H^2) = C^8H^8 \text{ (styrolène),}$$

$$C^8H^8 + C^2H^2 = \underset{\text{Naphtaline.}}{C^{10}H^8} + H^2.$$

[illegible] à travers du gaz des [illegible] du gaz augmente rapi- [illegible] la décomposition est complète. Le [illegible] pour 100. Si la [illegible]

[illegible] = [illegible]

[illegible] Bodmann, ainsi que [illegible] pour 100 de fermène. [illegible] qui constitue le [illegible] entre en effet [illegible] pour 100. La trans- [illegible] à une mul-

[illegible] = [illegible]

[illegible] d'acétylène [illegible] par une décomposition en [illegible] = [illegible] — [illegible], qui ne modifie pas le volume, [illegible] qui se convertit en carbures con- [illegible] le déficit. En tenant compte [illegible] que les carbures condensés sont [illegible] on trouve que l'action prolongée des étin- [illegible] la moitié du fermène. Le reste est converti en carbures condensés, en carbone et en hydrogène. Les réactions au rouge vif et sous l'influence de l'étincelle ont donc le même caractère; le phénomène dominant est la formation de l'acétylène et de ses dérivés. Dans des conditions moins énergiques, la déshydrogénation peut aller moins loin. M. Berthelot a, en effet, montré qu'en faisant passer très lentement le gaz des marais pur à travers un tube de porcelaine chauffé à une température rouge modérée, on voit se former principalement de l'éthylène C^2H^4 et ses polymères $n(C^2H^4)$, tels que le propylène C^3H^6. On a donc successivement :

$$\underset{2\,\text{vol.}}{2(CH^4)} = \underset{2\,\text{vol.}}{C^2H^4} + \underset{2\,\text{vol.}}{H^4},$$

$$\underset{2\,\text{vol.}}{C^2H^4} = \underset{2\,\text{vol.}}{C^2H^2} + \underset{2\,\text{vol.}}{H^2},$$

$$\underset{2\,\text{vol.}}{C^2H^2} = \underset{2\,\text{vol.}}{C^2} + \underset{2\,\text{vol.}}{H^2},$$

et suivant la température, il s'établit un équilibre spécial entre ces trois réactions principales, qui sont accompagnées des réactions secondaires

de polymérisation,

$$C^2H^4 + C^2H^4 + \ldots = n(C^2H^4),$$
$$C^2H^2 + C^2H^2 + \ldots = n(C^2H^2).$$

Au contact de l'air ou de l'oxygène, il brûle avec une flamme bleue peu éclairante. La combustion totale se fait suivant l'équation

$$CH^4 \text{ (2 vol.)} + O^4 \text{ (4 vol.)} = CO^2 \text{ (2 vol.)} + H^4O^2 \text{ (4 vol.)}.$$

Selon les déterminations de Favre et Silbermann, la chaleur de combustion du gaz des marais est égale à 209 008 pour une molécule (209 728 Andrews). On trouve, d'après cela, au moyen de l'équation

$$CH^4 . O^4 = C . O^2 + 2(H^2 . O) - C . H^4,$$

que la chaleur de formation du formène ou $C . H^4 = +20\,420$.

L'inflammation d'un mélange de formène et d'oxygène peut être provoquée par un corps en ignition, par une étincelle électrique ou par un fragment de platine spongieux ; elle se propage instantanément et donne lieu en vase clos à une violente détonation qui brise les eudiomètres, à moins qu'on ne prenne la précaution d'ajouter un grand excès d'oxygène ou d'air et d'opérer sous une faible pression dans un tube assez long. Bunsen prescrit, pour les combustions eudiométriques du gaz des marais, de le mélanger avec 2 volumes d'oxygène et avec 10 à 12 volumes d'air. Si le gaz combustible n'entre que pour une faible part dans le produit examiné, la dilution peut être telle, que l'inflammation n'ait pas lieu ; en ajoutant du gaz de la pile en quantité suffisante, on est toujours maître de parer à cet inconvénient. Dans un mélange de formène et d'oxygène contenant moins de 1 volume d'oxygène pour 1 volume de carbure, la combustion provoquée par un corps incandescent, ou par une forte étincelle, reste locale et ne se propage pas, au moins à la température ordinaire. On peut enflammer un semblable mélange au contact de l'air, à l'extrémité d'une éprouvette ; il brûle comme le ferait le gaz carburé seul, mais la flamme ne se transmet pas brusquement dans l'intérieur.

La détonation d'un mélange à volumes égaux d'oxygène et de carbure donne une combustion qui se formule approximativement par l'équation

$$[CH^4 + O^2 = CO + H^2O + H^2]$$
$$C^2H^4 + O^4 = C^2O^2 + 2HO + H^2.$$

M. Berthelot a constaté la production d'une petite quantité d'acétylène dans la combustion incomplète du formène. M. Maumené dit avoir observé dans les mêmes conditions celle de l'alcool méthylique. L'acide chromique n'agit pas sur ce gaz.

L'hydrogène protocarboné réduit le peroxyde de fer au rouge sombre en donnant de l'oxyde magnétique ; au rouge vif, il se forme du protoxyde. L'oxyde rouge de manganèse est également converti en protoxyde ; le peroxyde de plomb est décomposé avec explosion.

Le chlore agit énergiquement sur le formène sous l'influence de la lumière, même diffuse. Un mélange de 1 volume de carbure et de 3 volumes de chlore exposé à la lumière détone violemment, en donnant de l'acide chlorhydrique et du charbon. Si l'on a soin de graduer l'action, en ne mettant les gaz en contact que petit à petit, ou dans des conditions déterminées de proportions, sous l'influence des rayons lumineux diffusés par réflexion sur un mur, on peut réaliser des réactions plus régulières, qui se traduisent par une substitution du chlore à l'hydrogène.

Ainsi un mélange à volumes égaux de chlore et de gaz des marais exposé à une lumière diffuse convenable, fournit du chlorure de méthyle (Berthelot) :

$$CH^4 + Cl^2 = ClH + CH^3Cl \text{ (chlorure de méthyle).} \quad (1$$

En disposant un flacon renversé, rempli de formène, au-dessus d'un flacon de chlore et en laissant les deux vases communiquer par un tube étroit, M. Dumas a obtenu du chloroforme et du chlorure de carbone. Les réactions de substitution se succèdent dans l'ordre suivant :

$$CH^3Cl + Cl^2 = ClH + CH^2Cl^2 \text{ (chlorure de méthyle monochloré);} \quad (2$$

$$CH^2Cl^2 + Cl^2 = ClH + CHCl^3 \text{ (chloroforme);} \quad (3$$

$$CHCl^3 + Cl^2 = ClH + CCl^4 \text{ (perchlorure de carbone).} \quad (4$$

La même substitution peut donc être répétée quatre fois sur le formène. Ces dérivés seront étudiés plus tard dans le groupe méthylique (*Chimie organique*).

Le brome est sans action à froid sur le formène et peut servir à le séparer des carbures qui jouissent de la propriété d'être absorbés par ce réactif.

Analyse. — On détermine la composition du formène par une combustion eudiométrique dont les données sont :

1° Le volume initial du carbure a ;

2° Le volume initial de l'oxygène b ;

3° Le volume de l'acide carbonique formé c ;

4° Le volume de l'oxygène non utilisé d.

On trouve : $c = a$, contenant a d'oxygène ; $2(b - d - a)$, qui repré

sente le volume de l'hydrogène $= 2a$. La composition est donc exprimée par la formule C^4H^6.

C'est encore au moyen de l'analyse eudiométrique que l'on reconnaît la pureté du formène ou sa présence dans un gaz complexe (voyez *Analyse des carbures*).

Hydrure d'éthyle ou diméthyle [C^2H^6] $C^4H^6 = 30$.

Ce gaz, très voisin par ses caractères du précédent, se forme dans diverses circonstances que nous étudierons en chimie organique; nous ne mentionnerons que les plus importantes. Celle qui permet de l'obtenir facilement dans un grand état de pureté est fondée sur l'oxydation des acétates et de l'acide acétique. Lorsqu'on soumet à l'électrolyse une solution concentrée d'acétate de potasse ou de soude, il se dégage de l'hydrogène au pôle négatif et un mélange d'acide carbonique et d'hydrure d'éthyle au pôle positif. Cette réaction est le résultat d'une oxydation; l'eau est décomposée par le courant, et l'oxygène, au lieu de se dégager au pôle positif, réagit à l'état naissant sur l'acétate d'après l'équation

$$[2C^2H^3NaO^2 + O = C^2H^6 + CO^2 + CO^3Na^2]$$
$$2C^4H^3O^3NaO + O^2 = C^4H^6 + C^2O^4 + 2CO^2NaO.$$

On obtient, en effet, facilement un mélange de 2 volumes d'acide carbonique et de 1 volume d'hydrure d'éthyle en chauffant de l'acide acétique anhydre ou cristallisable avec du bioxyde de baryum; il se forme de l'acétate de baryte et de l'oxygène qui agit à l'état naissant. On a

$$[2(C^2H^3O^2) + O = C^2H^6 + 2CO^2 + H^2O]$$
$$2C^4H^3O^4 + O^2 = C^4H^6 + 4CO^2 + 2HO.$$

Voici comment il convient d'opérer pour préparer par l'électrolyse le gaz exempt d'hydrogène. A un vase de pile peu élevé, en terre poreuse, on adapte, au moyen d'un tube en caoutchouc, un manchon en verre de même diamètre et l'on remplit ce vase jusqu'à la jonction avec une solution moyennement concentrée d'acétate de potasse. La partie supérieure du manchon est fermée par un bouchon de liège dans lequel passent deux tubes : l'un, courbé à angle droit et enfoncé peu au-dessous du bouchon, sert au dégagement des gaz; l'autre, droit, plonge dans le liquide et sert au passage de l'électrode métallique terminée par une lame de platine. Le vase poreux repose au centre d'un cristallisoir cylindrique large et peu profond, renfermant la solution d'acétate au même niveau que celui du liquide intérieur. Un manchon formé d'une lame

le carbone enveloppe sans le toucher le vase poreux et est mis en communication avec le pôle négatif d'une pile de 4 éléments Bunsen.

Le gaz formé dans l'espace intérieur est lavé avec une solution de potasse caustique et représente de l'hydrure d'éthyle pur, si on a soin de le laisser en contact avec un peu d'acide sulfurique fumant, qui élimine les produits moins volatils.

L'hydrogène [illegible] directement sur l'éthylène vers le rouge naissant : les deux gaz se [illegible] en volumes égaux et fournissent de l'hydrure d'éthyle $C^2H^4 + H^2 = C^2H^6$. Cette réaction reste incomplète et ne met en jeu qu'une [illegible] des gaz mélangés : la limite est due à la réaction inverse qui s'opère dans les mêmes conditions. $C^2H^6 = C^2H^4 + H^2$.

Propriétés. — Gaz incolore, presque insoluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool qui à 8°,5 en absorbe 1,22 fois son volume sous une pression de 760 millimètres.

Il brûle avec une flamme pâle, lumineuse, et se comporte avec l'oxygène comme le gaz des marais.

Sa combustion totale est exprimée par l'équation

$$C^2H^6\ (2\ \text{vol.}) + 7O^2\ (7\ \text{vol.}) = C^2O^4\ (4\ \text{vol.}) + 3H^2O\ (6\ \text{vol.}).$$

Un mélange de 2 volumes de carbure avec un peu moins de 3 volumes d'oxygène ne se prête plus à la propagation de la combustion. Avec les rapports précédents on a à peu près

$$C^2H^6\ (2\ \text{vol.}) + O^2\ (3\ \text{vol.}) = C^2O^2\ (4\ \text{vol.}) + H^2O + H^2.$$

Le chlore donne des produits de substitution avec le concours de la lumière ; les réactions successives sont au nombre de 6. On commence par C^2H^5Cl (chlorure d'éthyle) pour finir par C^2Cl^6 (sesquichlorure de carbone (voyez *Groupe éthylique*, Chimie organique).

Le brome à froid est sans action, ainsi que l'acide sulfurique fumant ; on utilise cette propriété négative, qu'il partage avec le formène, pour séparer l'hydrure d'éthyle d'autres carbures.

L'*analyse* de ce carbure se fait comme celle du formène. On ajoute pour 2 volumes de carbure 7 volumes d'oxygène et 15 à 16 volumes d'air. Les données sont :

Volume du carbure, a ;
- — de l'oxygène ajouté, b ;
- — de l'acide carbonique, c ;
- — de l'oxygène resté, d.

On trouve $c = 2a$; $2(b - d - 2a) = 3a$; d'où l'on tire CH^3 ou C^2H^6 pour la formule la plus simple, et C^4H^{12} pour celle qui correspond à 2 volumes.

Hydrogène bicarboné, éthylène [C^2H^4] ou $C^4H^8 = 28$.

L'éthylène, appelé aussi *gaz oléfiant*, à cause de l'aspect huileux de sa combinaison avec le chlore, fut obtenu pour la première fois, en 1795, par des chimistes hollandais. Leur procédé est encore celui qui sert généralement à le préparer. L'alcool soumis à l'action d'agents déshydratants, tels qu'un excès d'acide sulfurique ou de chlorure de zinc, perd tout son oxygène sous la forme d'eau et se convertit en éthylène :

$$[C^2H^6O = C^2H^4 + H^2O]$$
$$C^4H^6O^2 = C^4H^4 + H^2O^2.$$

On fait un mélange de 1 partie d'alcool à 90 pour 100 et de 5 parties d'acide sulfurique concentré que l'on empâte avec du sable pour éviter le boursouflement de la masse ; le tout est chauffé au-dessus de 100° dans un ballon muni d'un tube de sûreté et d'un tube de dégagement. Le gaz est lavé à l'acide sulfurique concentré pour retenir les vapeurs d'éther entraînées, puis à la potasse pour absorber l'acide sulfureux qui se produit toujours, surtout à la fin de l'expérience, et enfin séché sur du chlorure de calcium et recueilli sur le mercure.

L'éthylène prend encore naissance dans d'autres circonstances que nous mentionnerons plus tard, et par la décomposition pyrogénée des matières organiques, et notamment du formène ; aussi entre-t-il en petites proportions dans la composition du gaz de l'éclairage. M. Berthelot l'a obtenu par l'union directe de l'acétylène C^2H^2 avec l'hydrogène au rouge sombre. L'acétylène pouvant se former par synthèse aux dépens des éléments, cette réaction réalise aussi la synthèse de l'éthylène.

Un mélange d'hydrogène sulfuré, de vapeurs de sulfure de carbone et d'oxyde de carbone, chauffé au rouge sombre au contact du cuivre, donne, entre autres produits, du gaz oléfiant.

Propriétés. — Gaz incolore, sans saveur, d'une odeur faiblement éthérée ; densité égale à 0,9784. Faraday l'a condensé sous la forme d'un liquide incolore, limpide, en le soumettant à une forte pression et à une température de — 110°. Il est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool.

Solubilité de l'éthylène.	Dans l'eau.	Dans l'alcool.
à 0°	0,256	3,595
à + 10°	0,184	3,086
à + 15°	0,161	2,882
à + 20°	0,149	2,713

L'éthylène *brûle avec une flamme plus éclairante* que le formène. La

combustion complète, avec excès d'oxygène, se fait suivant l'équation

$$[\underset{2\text{ vol.}}{C^2H^4} + \underset{6\text{ vol.}}{O^6} = \underset{4\text{ vol.}}{C^2O^4} + \underset{4\text{ vol.}}{2H^2O}]$$

$$C^4H^4 + O^{12} = 4CO^2 + 4HO$$

Un semblable mélange détone avec force.

La chaleur de combustion de l'éthylène, pour une molécule C^2H^4, est égale à 335800 calories. On en tire, d'après l'équation

$$(C^2H^4 . O^6) = 2(C . O^2) + 2(H^2 . O) - (C^2 . H^4),$$

chaleur de formation de l'éthylène $(C^2 . H^4) = -10\,880$.

Volumes égaux d'oxygène et d'éthylène détonent également par l'étincelle, en donnant $C^2H^4 + O^2 = C^2O^2 + H^4$. Avec une moindre proportion d'oxygène, l'inflammation ne se propage plus.

L'éthylène mélangé à une quantité insuffisante d'air pour le brûler complètement donne de l'acétylène toutes les fois que le phénomène est accompagné d'un dépôt de charbon.

Un mélange d'éthylène et d'environ un égal volume d'air traversant un tube en verre chauffé au rouge très sombre fournit, sans traces d'acétylène et sans dépôt de charbon, de l'aldéhyde formique, ainsi que son polymère le trioxyde de méthylène :

$$C^4H^4 + O^2 = (CH^2O)^2.$$

Un mélange d'éthylène et de bioxyde d'azote en proportions convenables donne, dans les mêmes conditions, de l'acide cyanhydrique, de l'eau et de l'aldéhyde formique :

$$3(C^2H^4) + 4(AzO) = \underset{\text{Aldéhyde formique.}}{2CH^2O} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{4CHAz} + 2H^2O.$$

L'hypermanganate de potasse en solution neutre ou alcaline transforme l'éthylène en acide oxalique :

$$C^2H^4 + O^5 = H^2O + C^2H^2O^4.$$

L'acide chromique cristallisé dissous dans une petite quantité d'eau attaque l'éthylène, mais seulement à 120°, avec production d'aldéhyde :

$$C^2H^4 + O = C^2H^4O.$$

L'éthylène chauffé dans une cloche courbe, à la température du ramollissement du verre, n'est pas absolument stable. Au bout d'une heure, on trouve des traces d'acétylène et de carbures goudronneux, et une proportion notable d'hydrure d'éthyle :

$$2C^2H^4 = C^2H^2 + C^2H^6.$$

Au rouge vif, la formation de l'acétylène et de ses dérivés condensés domine.

Un mélange d'éthylène et d'acétylène, chauffé au rouge sombre, se convertit en partie en un nouveau carbure $C^2H^2 + C^2H^4 = C^4H^6$, le crotonylène.

L'étincelle d'induction, traversant d'une manière suivie le gaz oléfiant, produit comme premier effet son dédoublement en acétylène et en hydrogène, $C^2H^4 = C^2H^2 + H^2$.

Ce dernier carbure se transforme successivement en hydrogène et en carbone. A la fin de l'expérience il reste un volume d'hydrogène double de celui du carbure initial.

Sous l'influence de l'effluve, l'éthylène se condense en un liquide incolore dont l'odeur rappelle à la fois le pétrole et l'essence de térébenthine.

Un mélange récent de 2 volumes de chlore et de 1 volume d'éthylène s'enflamme au contact d'un corps en ignition et brûle en donnant de l'acide chlorhydrique et un dépôt de charbon. La principale réaction est représentée par l'équation

$$C^2H^4 + Cl^4 = 4\,ClH + C^2;$$

mais en même temps il est facile de démontrer la présence de l'acétylène (de Wilde), dont la production est cependant capricieuse et réussit mieux en prenant 2 volumes d'éthylène et 1,5 volume de chlore.

A froid et sous l'influence de la lumière, ou même dans l'obscurité, une fois que l'action est commencée, les deux gaz s'unissent à volumes égaux et se condensent sous la forme d'un liquide huileux. Le brome et l'iode s'unissent également à l'éthylène. Il en est de même des hydracides, acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, qui s'unissent lentement sous l'influence de la chaleur en donnant les éthers simples de l'alcool ordinaire $C^2H^4 + RH = C^2H^5R$ ($R = Cl, Br, I$). De même encore l'hydrogène, sous l'influence du noir de platine ou de la chaleur, engendre l'hydrure d'éthyle, $C^2H^4 + H^2 = C^2H^6$. Ces réactions établissent l'état incomplet de saturation du groupement C^2 contenu dans l'éthylène.

L'acide sulfurique monohydraté absorbe lentement l'éthylène à froid; l'acide anhydre s'y unit immédiatement et peut servir à l'absorber (voyez *Analyse des gaz*, Chimie organique).

Analyse. — On reconnaît l'éthylène à la faculté qu'il possède d'être absorbé par le brome et par l'acide sulfurique fumant, ainsi que par la combustion eudiométrique.

Les données sont :

a volume du carbure;
b — initial de l'oxygène;
c — de l'acide carbonique formé;
d — final de l'oxygène.

On trouve $c = 2a$; $2(b - d - 2a) = 2a$, d'où l'on tire C^2H^2 pour les rapports atomiques du carbone et de l'hydrogène. La densité du gaz et ses réactions conduisent à doubler cette formule.

Dérivés chlorés, bromés iodés, etc., de l'éthylène.— L'éthylène forme deux séries parallèles de dérivés chlorés, bromés et iodés. L'une d'elles est le résultat de substitutions à l'hydrogène d'une quantité équivalente d'un élément halogène; la même réaction peut se répéter quatre fois. On connaît les composés C^2H^3R, $C^2H^2R^2$, C^2H^2RR', C^2HR^3, $C^2HRR'^2$, $C^2HRR'R''$, C^2R^4, $C^2RR'^3$, $C^2R^2R'^2$, $C^2R^2R'R''$, $C^2RR'R''R'''$ ou tout au moins peut-on prévoir leur existence (R, R', R'' représentent l'un quelconque des éléments halogènes).

La seconde série renferme tous les termes résultant de l'union directe de l'un des corps précédents ou de C^2H^4 avec R^2 ou RR'. Ces corps appartiennent donc au type C^2R^6, comme l'hydrure d'éthyle, et sont ou identiques ou isomères avec les produits de substitution de ce carbure, de même que les produits extrêmes d'addition que fournit l'acétylène.

Lorsqu'on met l'étylène en présence du chlore, du brome ou de l'iode, la première action n'est pas une substitution, mais une addition. Le carbure représente un groupement incomplet, non saturé : il tend vers son maximum de saturation, c'est-à-dire vers le type C^2M^6. Aussi obtient-on tout d'abord avec le chlore la liqueur des Hollandais ou chlorure d'éthylène $C^2H^4Cl^2$, avec le brome le bromure d'éthylène, avec l'iode l'iodure d'éthylène. L'action ultérieure du chlore et du brome pourra donner lieu à des substitutions réalisées, non sur le carbure initial, mais sur les produits saturés $C^2H^4Cl^2$, $C^2H^4Br^2$; on forme ainsi des composés plus riches en chlore ou en brome, tels que $C^2H^3Cl^3$, $C^2H^3Br^3$, qui se trouvent toujours mélangés au terme principal de la réaction.

Réciproquement on peut passer de ces produits d'addition du type C^2M^6 au type initial C^2M^4, soit par une action pyrogénée, soit par l'intervention de certains réactifs, tels que la potasse alcoolique; mais on n'enlève que la moitié de l'élément halogène qui entraîne avec elle une quantité correspondante d'hydrogène. En d'autres termes, on a

$$C^2H^4R^2 = RH + C^2H^3R, \qquad (1)$$

c'est-à-dire un dérivé monosubstitué de l'éthylène. Celui-ci, incomplet

e le carbure initial, peut reproduire le type C^2M^6 en fixant R^2, d'où
ıposé $C^2H^5R . R^2$ ou $C^2H^5R . R'^2$, qui donne à son tour la réaction

$$C^2H^5R . R^2 = RH + C^2H^4R^2. \qquad (2)$$

alternatives sont susceptibles de se reproduire jusqu'à épuisement
e l'hydrogène. On a donc encore les réactions suivantes :

$$C^2H^4R^2 + R^2 = C^2H^2R^4,$$

$$C^2H^2R^4 = RH + C^2HR^5, \qquad (3)$$
$$C^2HR^5 + R^2 = C^2HR^5,$$

$$C^2HR^5 = RH + C^2R^4, \qquad (4)$$
$$C^2R^4 + R^2 = C^2R^6.$$

éparation de l'hydracide [réactions (1), (2), (3), (4)] s'effectue le
sous l'influence de la potasse alcoolique, comme l'a montré
335 M. Regnault, dans son travail classique sur la liqueur des
dais (*Annales de Chimie et de Physique*, (2), t. LVIII, p. 308).
IVÉS CHLORÉS. — On connaît tous les termes que peut fournir le chlore :

l^2; $C^2H^5Cl . Cl^2$; $C^2H^4Cl^2 . Cl^2$; $C^2HCl^3 . Cl^2$; $C^2Cl^4 . Cl^2$;
C^2H^5Cl; $C^2H^4Cl^2$; C^2HCl^3; C^2Cl^4.

orure d'éthylène ou liqueur des Hollandais, $C^2H^4Cl^2$. — Il est
:e du chlorure d'éthyle monochloré ou hydrure d'éthyle bichloré,
ıre d'éthylidène (Wurtz, Beilstein).
: forme par l'action directe du chlore sur l'éthylène. Dans un
à trois tubulures on fait arriver à peu près volumes égaux
lène et de chlore humides. L'action commencée à la lumière peut
ırsuivre dans l'obscurité. Il est plus avantageux de diriger un cou-
d'éthylène dans un mélange formé de bioxyde de manganèse,
ies; sel marin, 3 parties; eau, 4 parties; acide sulfurique, 5 par-
nélange qui dégage du chlore. Le produit distillé est lavé avec une
on de potasse, puis à l'eau et enfin rectifié; on garde ce qui passe
82 et 85°. L'acide chlorochromique ou le perchlorure d'anti-
: sont quelquefois employés comme agents chlorurants de l'éthy-

liquide ainsi isolé est huileux, incolore, d'une odeur éthérée et
: saveur sucrée; il bout à 85°; il est insoluble dans l'eau, soluble
l'alcool et dans l'éther. Sa densité est de 1,271.
ı densité de vapeur correspond à 2 volumes pour $C^2H^4Cl^2$ = 2 vol.
^{4} + 2 vol. Cl.

Une solution alcoolique de potasse le convertit aisément en éthylène monochloré, C^2H^3Cl.

Pour le reste de ses propriétés chimiques nous renvoyons à la Chimie organique (*Glycol et dérivés*).

Éthylène monochloré, C^2H^3Cl. — C'est un gaz incolore, condensable à — 18°, d'une odeur alliacée, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther ; brûlant avec une flamme verte. Une solution alcoolique concentrée de potasse lui enlève son chlore sous la forme d'acide chlorhydrique en donnant de l'acétylène :

$$C^2H^3Cl = ClH + C^2H^2.$$

Il peut donc être envisagé comme du chlorhydrate d'acétylène.

Le perchlorure d'antimoine le convertit en *chlorure d'éthylène monochloré*, $C^2H^3Cl \,.\, Cl^2$. — Ce dernier est un liquide huileux, bouillant à 115° ; il est isomère du chlorure d'éthyle bichloré

$$C^2H^5Cl^3.$$

Une solution alcoolique de potasse le convertit en éthylène bichloré, en produisant en même temps un peu d'acétylène et d'acétylène monochloré par suite d'une action secondaire.

Éthylène bichloré, $C^2H^2Cl^2$. — Liquide bouillant à 5°,7. Sa vapeur s'enflamme en présence du chlore et sous l'influence de la lumière solaire ; à la lumière diffuse il se forme du sesquichlorure de carbone.

Chlorure d'éthylène bichloré, $C^2H^2Cl^2 \,.\, Cl^2$. — On l'a obtenu comme produit de substitution de la liqueur des Hollandais ou du chlorure d'éthylène monochloré, et non par l'union directe de $C^2H^2Cl^2$ avec Cl^2 :

$$C^2H^5Cl \,.\, Cl^2 + Cl^2 = ClH + C^2H^2Cl^2 \,.\, Cl^2.$$

C'est un liquide bouillant à 147°, isomère du chlorure d'éthyle trichloré.

Éthylène trichloré, C^2HCl^3. — Il se forme par l'action de la potasse alcoolique sur le corps précédent et bout entre 87 et 88°.

Chlorure d'éthylène trichloré, $C^2HCl^3 \,.\, Cl^2$. — Ce liquide, bouillant à 158°, se forme dans l'action prolongée du chlore sur la liqueur des Hollandais. La potasse alcoolique le décompose avec violence et donne de l'éthylène perchloré C^2Cl^4. Il est identique avec le chlorure d'éthyle tétrachloré ou l'hydrure d'éthyle quintichloré.

L'éthylène perchloré s'unit au chlore et fournit le sesquichlorure de carbone. Nous étudierons ces deux derniers corps à l'occasion des combinaisons du chlore avec le carbone.

Si les deux avant-derniers termes de la série saturée ne peuvent être préparés par addition directe du chlore au terme non saturé correspondant, cela tient à ce que le chlore agit trop énergiquement sur eux et donne lieu à une destruction complète.

Dérivés bromés. — Le brome forme une série parallèle à celle du chlore.

Le *bromure d'éthylène*, $C^2H^4Br^2$, s'obtient facilement par l'union directe. On fait passer un courant d'éthylène dans du brome sous l'eau, dans une série de petits flacons de Woolf. Lorsque tout le brome a disparu, on lave le liquide huileux à l'eau alcaline et à l'eau pure; on sèche sur du chlorure de calcium et on distille en recueillant ce qui passe vers 130°. C'est un liquide incolore, bouillant à 131°, de saveur sucrée et d'odeur éthérée. A 0°, il se prend en une masse cristalline feuilletée. Il est isomère du bromure d'éthyle monobromé.

La potasse alcoolique le dédouble facilement en éthylène monobromé :

$$C^2H^4Br^2 + KHO = H^2O + BrK + C^2H^3Br.$$

Ethylène monobromé. — Liquide incolore, d'une odeur éthérée et alliacée, bouillant à 23-24°, très fluide. Conservé en vase scellé, il se convertit, en se polymérisant, en une substance solide, amorphe, porcelanée, insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Avec l'éthylate ou l'amylate de soude, il donne de l'acétylène et l'alcool correspondant :

$$C^2H^3Br + C^5H^{11}NaO = BrNa + C^5H^{12}O + C^2H^2.$$

Au contact d'une solution ammoniacale de nitrate d'argent, il fournit immédiatement un précipité d'acétylure d'argent; on peut donc l'envisager comme du bromhydrate d'acétylène, corps obtenu par l'union directe de l'acétylène et de l'acide bromhydrique et dont la nature distincte n'est pas établie nettement. Il s'unit directement au brome pour former le *bromure d'éthylène monobromé*, $C^2H^3BrBr^2$, liquide incolore, d'une odeur de chloroforme, insoluble dans l'eau et bouillant à 191°, qui est identique avec le bromure d'éthyle bibromé; à froid, la potasse alcoolique le convertit intégralement en éthylène bibromé; avec une solution bouillante, il se forme en même temps de l'acétylène et de l'acétylène monobromé, par une réaction secondaire de la potasse sur l'éthylène bibromé.

Éthylène bibromé, $C^2H^2Br^2$. — Liquide incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, bouillant à 91°, identique, d'après M. Reboul, avec le bibromure d'acétylène. Il est à remarquer que, selon M. Berthelot, ce dernier bout à 130°. Conservé en vase clos, il se polymérise peu à peu et se convertit en une matière blanche. Le brome s'y unit directement, en donnant le *bromure d'éthylène bibromé*, $C^2H^2Br^2Br^2$,

identique avec l'acétylène tétrabromé. Le bromure d'éthylène bibromé est un liquide congelable, bouillant vers 200°, mais non sans décomposition. Traité par la potasse alcoolique, il se scinde en *éthylène tribromé*, C^2HBr^3, que l'on précipite par l'eau. Ce dernier est un liquide huileux, bouillant à 162-163°, soluble dans l'alcool et l'éther, susceptible de se polymériser et de fournir un corps solide, soluble dans l'alcool et l'éther. Il s'unit au brome avec facilité et engendre le *bromure d'éthylène tribromé*, $C^2HBr^3Br^2$, que l'on obtient aussi par l'union du brome avec l'acétylène bromé ($C^2HBr . Br^4$), et qui constitue un corps solide cristallisable en prismes, d'odeur camphrée, fusible vers 0°, et décomposable par la distillation, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le bromure d'éthylène tribromé se décompose par une solution alcoolique de potasse en éthylène tétrabromé, dont l'union avec le brome produit le sesquibromure de carbone, $C^2Br^4 + Br^2 = C^2Br^6$ (voyez *Bromures de carbone*).

Chlorobromure d'éthylène, C^2H^4BrCl. — Ce terme intermédiaire se forme par l'action du chlore sur le bromo-iodure d'éthylène ou en chauffant un mélange d'une molécule de bromure d'éthylène avec une molécule de perchlorure d'antimoine. C'est un liquide incolore, bouillant à 108°. Il se trouve en petites quantités dans le bromure d'éthylène brut préparé avec du brome contenant du chlore. La potasse alcoolique le convertit en chlorure d'éthylène et en bromure de potassium.

Dérivés iodés. — On connaît le biiodure d'éthylène, l'éthylène monoiodé, un chloro-iodure et un bromo-iodure d'éthylène.

Biiodure, $C^2H^4I^2$. — Il prend naissance par l'union directe de l'éthylène et de l'iode sous l'influence de la lumière solaire. On introduit de l'iode en poudre dans un grand flacon rempli de gaz oléfiant que l'on expose à la lumière directe ; le gaz est absorbé ; le produit solide est lavé à la lessive et à l'eau et recristallisé dans l'alcool.

L'iodure d'éthylène cristallise en longues aiguilles incolores ou en tables fusibles à 73° et sublimables dans une atmosphère de gaz oléfiant. La potasse alcoolique le convertit en *éthylène iodé*, C^2H^3I, liquide, incolore, d'odeur alliacée, bouillant à 56°, soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau. Ce dernier corps est isomérique avec le mono-iodhydrate d'acétylène.

Chloro-iodure d'éthylène, C^2H^4ClI. — Il s'obtient facilement en faisant passer de l'éthylène à travers une solution aqueuse de chlorhydrate de protochlorure d'iode ($ClI . ClH$). C'est un liquide incolore, d'une saveur douce, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, bouillant entre 145° et 147°.

Le *bromo-iodure d'éthylène*, C^2H^4BrI, se forme dans des circonstances analogues, en faisant passer du gaz oléfiant dans une solution

se de bromure d'iode. Il se présente sous la forme de longues es blanches, fusibles à 28° et bouillant entre 162 et 167°, en se posant partiellement. La potasse alcoolique le dédouble en donne l'iodure de potassium et de l'éthylène monobromé.

ITE D'ÉTHYLÈNE, $C^2H^4(AzO^2)^2$. — L'éthylène s'unit directement à hypoazotique et donne des prismes quadrangulaires, fusibles à

DRONITROCARBONE, $C^2Cl^4(AzO^2)^2$. — Il se forme par l'union du re de carbone C^2Cl^4 avec $2(AzO^2)$ à 115° et représente du nitrite lène tétrachloré. C'est une masse cristalline décomposable à 140° principes constitutifs :

$$[C^2Cl^4 + 2(AzO^2)].$$

URE D'ÉTHYLÈNE, $C^2H^4(CAz)^2$. — Il se présente sous la forme masse cristalline, fusible à environ 54°,5, décomposable par la r, et se produit par l'action du chlorure ou du bromure d'éthyr une solution alcoolique de cyanure de potassium :

$$C^2H^4Br^2 + 2(CyK) = 2BrK + C^2H^4Cy^2.$$

Acétylène [C^2H^2] ou C^4H^2.

étylène offre une importance particulière, car il peut être envimme l'une des principales portes ouvertes à la synthèse totale des sés organiques. C'est, en effet, le seul carbure susceptible de se directement par l'union du carbone avec l'hydrogène; d'un côté, il se prête à une série de transformations et de complications mettent de réaliser avec lui des combinaisons organiques d'un moléculaire élevé. Il fut obtenu pour la première fois en 1836, m. Davy, en traitant par l'eau la masse noire qui se produit dans paration du potassium au moyen de la crème de tartre calcinée harbon. Cette observation, demeurée isolée, avait pour ainsi dire de la science, lorsque M. Berthelot retrouva le même gaz par thodes différentes et sut lui donner, par une étude approfondie, qu'il tient aujourd'hui dans la série des carbures.

étylène est un gaz incolore, doué d'une odeur désagréable et castique, d'une densité égale à 0,92; il a été liquéfié récemment et première fois par M. Cailletet.

à + 1°	il se liquéfie sous une pression de			48	atmosphères.
à 2°,5	—	—		50	—
à 10°	—	—		63	—
à 18°	—	—		83	—
à 25°	—	—		94	—
à 31°	—	—		105	-

C'est en étudiant attentivement les conditions de liquéfaction de l'acétylène que M. Cailletet fut amené à reconnaître les effets de la détente brusque du gaz comprimé et la formation d'un brouillard, effets qu'il appliqua si heureusement pour démontrer la coercibilité de tous les gaz réputés permanents (*Ann. de Chim. et de Phys.*, (5), t. XV, p. 132).

L'acétylène est assez soluble dans l'eau pour que l'on éprouve des pertes notables en cherchant à le recueillir autrement que sur le mercure. L'eau, le sulfure de carbone en dissolvent environ leur volume; le pétrole d'éclairage en absorbe 1,5 volume, l'essence de térébenthine et le perchlorure de carbone 2 volumes, l'acide azotique cristallisable et l'alcool absolu près de 6 volumes.

Dans les circonstances, presque toutes d'ordre pyrogéné, dans lesquelles l'acétylène prend naissance, le gaz est mélangé à une forte proportion d'autres carbures. On dispose heureusement d'un réactif très sensible, permettant non seulement de reconnaître sa présence, mais encore de l'isoler dans un grand état de pureté. Une solution ammoniacale de chlorure cuivreux [$Cu^2 Cl^2$] ou $Cu^2 Cl$, que l'on peut obtenir tout à fait incolore par son séjour assez prolongé sur de la tournure de cuivre à une douce chaleur, donne avec l'acétylène une combinaison spéciale, insoluble et rouge; l'acide chlorhydrique la décompose avec mise en liberté d'acétylène pur et formation de chlorure cuivreux. Le réactif cuivreux peut accuser 1/200 d'acétylène mélangé à un gaz quelconque.

1° L'acétylène se forme par l'union directe du carbone et de l'hydrogène, à la température élevée de l'arc voltaïque produit par une pile de 40 à 50 éléments Bunsen. Le charbon de cornue convient le mieux; mais l'expérience a également réussi avec du charbon de bois et avec du graphite. Les deux crayons sont disposés au centre d'un ellipsoïde en verre dans lequel on fait passer un courant d'hydrogène sec et pur. Dès que l'arc jaillit, on constate la formation de l'acétylène, qui est le seul produit de la réaction. Dans ces conditions on peut en former environ 10 centimètres cubes par minute (Berthelot).

L'expérience fondamentale a été faite avec des baguettes de charbon absolument privé d'hydrogène par une calcination de une heure et demie au rouge dans un courant de chlore. La synthèse directe de l'acétylène n'est réalisable qu'aux hautes températures que donne l'arc voltaïque; tant que la température se maintient au-dessous du blanc éblouissant, il ne se forme pas de carbure. Avec les moyens de chauffage ordinaires les plus intenses on ne réussit pas.

2° L'acétylène se produit toutes les fois que l'on fait passer dans un tube chauffé au rouge le gaz oléfiant, les vapeurs d'alcool, d'éther, d'aldéhyde, d'esprit de bois et de pétrole, etc. La vapeur d'éther est la plus avantageuse.

Le gaz des marais, soumis à l'action de l'étincelle d'un puissant ap-

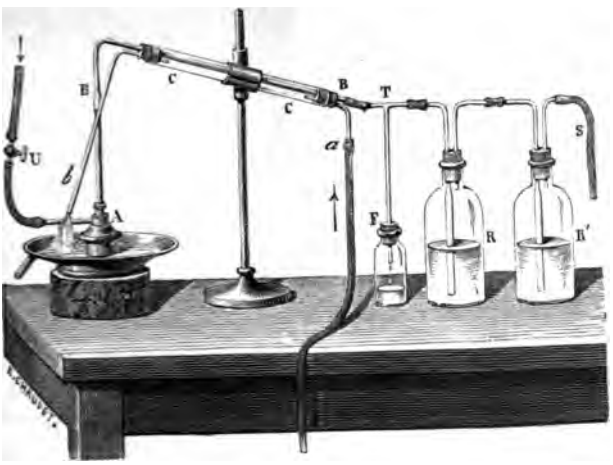
il d'induction, fournit beaucoup d'acétylène, en même temps qu'il ipare du carbone et de l'hydrogène.

i général, lorsque la vapeur d'un composé organique quelconque, ngée à de l'hydrogène, est traversée par une série d'étincelles, il se ait de l'acétylène.

décharge obscure ou l'effluve ne fournit avec les mêmes gaz ou irs carburés que des traces d'acétylène. Une température élevée paonc être une des conditions de la synthèse de ce corps.

Toutes les fois qu'un composé organique est enflammé au contact de t brûle avec production de noir de fumée, il y a formation d'acétylène. it d'enflammer de l'éthylène à l'extrémité ouverte d'une grande éprouvde 300 centimètres cubes, que l'on tient à peu près horizontalement, pouvoir déceler avec une grande netteté la présence de l'acétylène les produits de la combustion, au moyen du réactif cuivreux.

ther chlorhydrique C^2H^5Cl, le propylène C^3H^6, le gaz des marais, r méthylchlorhydrique CH^3Cl, l'oxyde de méthyle C^2H^6O, donnent sultats analogues, bien que moins intenses. On réussit également ner de l'acétylène par la combustion incomplète de l'éther, de la ne, de l'acétone, des pétroles légers, de l'essence de térébenthine, naphtaline, des corps gras.



. 45. — Appareil Jungfleisch pour la préparation de l'acétylène par la combustion incomplète du gaz de l'éclairage.

a formation de l'acétylène par la combustion incomplète du gaz de airage, constatée par M. de Wilde, a été utilisée par Rieth et ungfleisch[1], pour la préparation économique de ce gaz.

ur la cheminée d'un bec Bunsen ordinaire (fig. 45), que l'on fait brûler

[1] *Zeitsch. für Chemie. Nouv. série, t. III, p. 598.*

intérieurement, on adapte un tube en laiton courbé à angle aigu; la br che descendante de ce tube est enveloppée d'un réfrigérant de Liebi communique avec un ou deux flacons de Woolf, remplis d'une solu de chlorure cuivreux ammoniacal. On détermine l'aspiration de l'ai

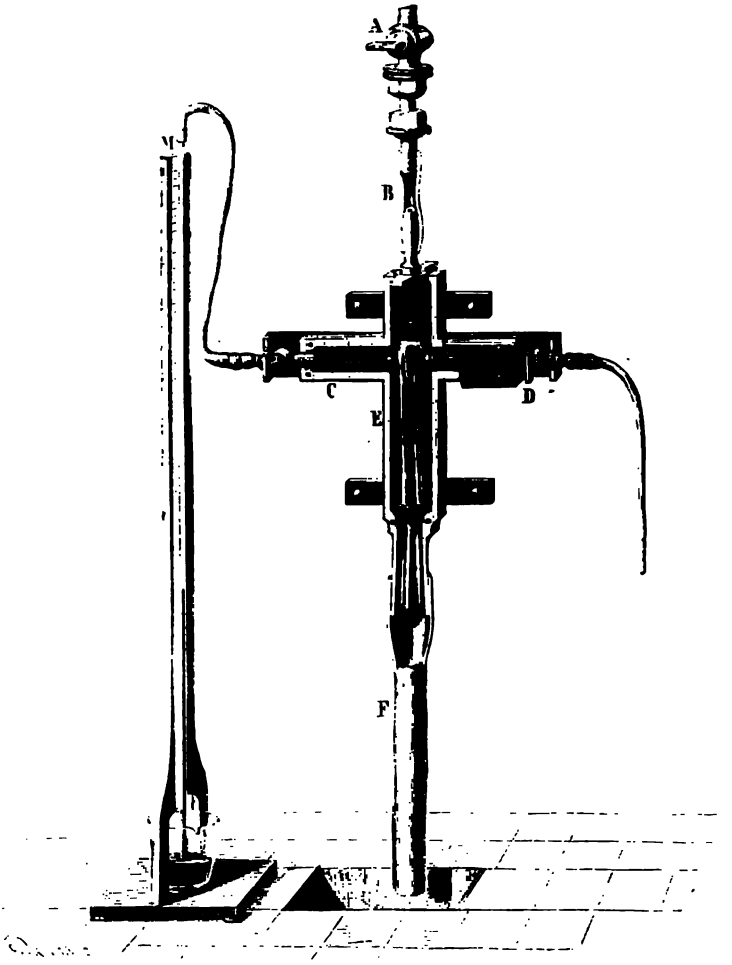


Fig. 46. — Trompe à vide d'Alvergniat.

des produits de la combustion incomplète au moyen d'une petite tr d'Alvergniat[1], en réglant le tirage de façon que la flamme intér

1. Nous saisissons cette occasion pour faire connaître au lecteur ce petit appareil, q de grands services dans les laboratoires et qui permet de produire d'une manière contin aspiration susceptible de faire un vide presque complet dans les vases clos mis en comm *tion avec lui, pourvu* que l'on dispose d'une chute d'eau assez élevée. La figure 46 en

soit sur le point de sortir par les orifices latéraux qui donnent passage à l'air. L'expérience, une fois mise en activité, peut marcher jusqu'à épuisement du réactif absorbant; les gaz de la combustion qui sortent du tube ne renferment pas d'oxygène libre. Tout récemment, M. Jungfleisch a constaté que les rendements en acétylène sont bien supérieurs si l'on renverse la flamme dans l'expérience précédente. Dans l'appareil nouveau, construit à cet effet, la combustion a lieu à la surface d'un jet d'air pénétrant dans une atmosphère de gaz. On assure ainsi dans les produits de la combustion la présence d'un excès de gaz carburé et l'on évite l'introduction de traces d'oxygène dans le réactif cuivreux.

Le gaz de l'éclairage contient quelques dix-millièmes d'acétylène.

Lorsqu'on veut préparer l'acétylène pur, il faut non seulement se placer dans les conditions les plus favorables à sa formation, mais encore employer, pour le séparer de la masse considérable de gaz étrangers qui l'accompagnent, un réactif absorbant convenable. On prépare facilement le chlorure de cuivre ammoniacal en dissolvant de l'oxyde cuivrique dans un excès d'acide chlorhydrique. La solution acide est versée dans des flacons remplis de tournure de cuivre, que l'on bouche et que l'on abandonne dans un endroit chaud jusqu'à décoloration complète ; l'excès d'acide chlorhydrique doit être suffisant pour maintenir dissous le chlorure cuivreux qui prend naissance :

$$[CuCl^2 + Cu = Cu^2Cl^2].$$

A la liqueur on ajoute assez d'ammoniaque pour qu'il y en ait un excès; comme elle bleuit rapidement pendant les manipulations au contact de l'air, on peut la décolorer complètement, au moment de l'emploi, par une addition convenable d'hydrosulfite de soude saturé à la chaux. Le précipité rouge d'acétylure de cuivre est lavé par décantation avec de l'eau ammoniacale et conservé en pâte liquide dans des flacons pleins et bien bouchés. Pour s'en servir, il suffit de verser la pâte dans un ballon muni d'un tube de sûreté et d'un flacon laveur; on y introduit une quantité suffisante d'acide chlorhydrique et l'on chauffe; le gaz se dégage facilement.

Sawitsch a obtenu de l'acétylène pur par l'action de l'éthylène mo-

une idée. Le dispositif de l'appareil est fort simple. L'eau sort par le robinet A fixé à la conduite et tombe verticalement dans un tube en verre BE, auquel fait suite un tube en caoutchouc F. Le tube en verre offre un étranglement sur une partie de son parcours et une solution de continuité de 1 millimètre environ dans la partie la plus étroite de cet étranglement. Cette solution de continuité, qui forme l'organe actif de la trompe, est enveloppée d'un manchon en verre, soudé à ses extrémités aux deux moitiés du tuyau d'écoulement. L'espace annulaire de ce manchon communique par des tubes latéraux munis de robinets C et D et de soupapes avec un manomètre à mercure M et avec les appareils où doit se faire l'aspiration. La trompe est fixée dans une enveloppe en bois ou en fonte qui la protège contre les accidents du dehors

nobromé C^2H^3Br sur l'amylate de soude, à 100° et en vase clos. On :

$$C^2H^3Br + C^5H^{11}NaO = BrNa + C^5H^{12}O + C^2H^2.$$

M. de Wilde propose de préparer l'acétylène en faisant passer dans tube chauffé, rempli de chaux vive ou de chaux sodée, la vapeur chlorure d'éthylène :

$$C^2H^4Cl^2 + CaO = CaCl^2 + H^2O + C^2H$$

Action de la chaleur et de l'étincelle. — La synthèse directe de l'a tylène aux températures élevées de l'arc voltaïque tend à faire croi que ce gaz est doué d'une grande stabilité ; un examen plus approfon montre, au contraire, que sa résistance à la décomposition est subordo née à la présence d'un grand excès d'hydrogène et à l'entraînement co tinuel du produit une fois formé. L'acétylène pur éprouve des transfo mations rapides sous l'influence de la chaleur. Chauffé dans une cloc courbe, à la température du ramollissement du verre, il se transform en grande partie en polymères, benzine, styrolène, etc. Le résidu gaze qui, au bout d'une demi-heure, forme au plus 1/5 du volume initia se compose presque exclusivement d'hydrogène mêlé à 2/100 d'éthylè et à un peu de formène. Des traces de naphtaline et de charbon com plètent l'énumération des termes de cette réaction, dont le sens princip est la formation de polymères m (C^2H^2).

L'acétylène dirigé à travers un tube de porcelaine chauffé au roug vif se décompose presque complètement en charbon et en hydrogène mêlé à 1/10 de son volume d'éthylène et de gaz des marais ; une trac d'acétylène résiste. On constate également la production de naphtalin et de produits goudronneux. D'un autre côté, M. Berthelot a constat que l'acétylène, chauffé dans une cloche courbe en présence de charbo (coke éteint sous le mercure), se décompose sans polymérisation en ca bone et en hydrogène dont le volume est égal à celui du gaz primitif C^2H^2 (2 vol.) = $C^2 + H^2$ (2 vol.). D'après ces faits, on peut expliquer qui se passe dans un tube rouge. Il se formerait d'abord des polymèr qui, en se détruisant par l'action pyrogénée, fournissent le carbo dont la présence provoque et facilite la décomposition totale. Le métallique détermine la disparition totale de l'acétylène plus rapid ment et à une température plus basse que lorsque le gaz est seul ; il forme des carbures empyreumatiques différents de ceux signalés pl haut, et du charbon et de l'hydrogène dont le volume est égal à la moi environ de celui de l'acétylène. Le platine spongieux provoque la destru tion de l'acétylène au-dessous du rouge sombre ; le phénomène peut êt

gné d'incandescence; le charbon qui se forme est très volu-
pulvérulent et imprégné dans toute sa masse de platine

:elle d'induction agit comme la chaleur; lorsqu'elle éclate entre
de platine séparés par un intervalle de 4 millimètres, il se forme
deux fils une touffe très légère de charbon, que l'on peut faire
:n inclinant le tube eudiométrique de façon que le mercure
en contact avec les fils. Au bout de 10 à 15 heures, si l'on opère
:entimètres cubes de gaz, il ne reste plus trace d'acétylène, qui
lacé par de l'hydrogène; 1/5 environ fait défaut et a subi la poly-
ɔn. Le dispositif de M. Berthelot pour les étincelles est employé
ntage.

. et Arn. Thénard, ainsi que M. de Wilde (*Bulletin de l'Acad.
e Belgique*, janvier 1874), ont constaté que l'acétylène se con-
ès rapidement sous l'influence de l'effluve électrique et donne
uit solide, brun ou couleur lie de vin, insoluble dans tous les
ıts, et déflagrant quand on le chauffe à sec sur une lame de pla-
composition élémentaire est celle de l'acétylène.

ı de l'oxygène. — Un mélange d'acétylène et d'oxygène ou d'air
: enflammé et brûle avec ou sans dépôt de charbon, suivant la
ɔn d'oxygène. Si celle-ci est inférieure à la moitié du volume
ylène, bien que supérieure au quart, à égale distance environ
:ux limites, une étincelle électrique ne provoque plus de com-
susceptible de se propager. Un mélange d'acétylène avec la
e son volume d'oxygène, donne surtout de l'oxyde de carbone et
rogène avec dépôt de charbon, lorsqu'on l'enflamme dans un
tre. On a à peu près

$$C^2H^2 + O = CO + H^2 + C.$$

rbone peut disparaître complètement si les gaz sont humides.

$$C^2H^2 + O + H^2O = 2CO + H^4.$$

aleur de combustion de l'acétylène est, d'après M. Berthelot,
+ 310 570 calories. On en déduit, au moyen de l'équation

$$C^2H^2 . O^5 = 2(C . O^2) + H^2 . O - C^2 . H^2,$$

:haleur de formation de ce corps, $C^2 . H^2 = -55010$ (*Bull. de
chim.*, t. XVIII, p. 489); — 64 000 (*Annuaire du Bureau des
les*, 1878, p. 544).

ylène *mélangé avec de l'air et abandonné* à la lumière diffuse,

en contact avec une solution de potasse caustique, est *lentement* absorbé et donne de l'acide acétique :

$$C^2H^2 + O + H^2O = C^2H^4O^2.$$

On obtient également de l'acide acétique en ajoutant une solution aqueuse d'acide chromique cristallisé à une solution aqueuse d'acétylène, en évitant toute élévation de température. Avec le gaz et l'acide chromique dissous dans un peu d'eau, la combustion va plus loin; il se dégage de la chaleur, et l'on obtient de l'acide carbonique et de l'acide formique.

L'hypermanganate de potasse en solution neutre ou alcaline absorbe l'acétylène et fournit comme produit principal de l'acide oxalique :

$$C^2H^2 + O^4 = C^2H^2O^4,$$

et comme produits secondaires, de l'acide carbonique et de l'acide formique. Dans une solution d'hypermanganate, ces deux derniers termes apparaissent seuls.

Action du chlore. — Protochlorure et perchlorure d'acétylène. — Le chlore gazeux mélangé sur l'eau avec de l'acétylène détone généralement presque aussitôt, en donnant du charbon et de l'acide chlorhydrique $C^2H^2 + Cl^2 = 2ClH + C^2$. Parfois la réaction se fait attendre quelques minutes, puis elle a lieu subitement sans cause apparente nouvelle. Cette explosion peut se produire avec de l'acétylène étendu de plusieurs fois son volume d'acide carbonique ou d'hydrogène, avec excès d'acétylène ou excès de chlore. Le concours de la lumière diffuse paraît agir comme cause provocatrice du phénomène. Quelquefois le mélange des deux gaz, au lieu de détoner, réagit graduellement en fournissant des termes d'addition $C^2H^2Cl^2$, ou bien encore l'action commence ainsi et finit par une explosion. M. Berthelot explique ces anomalies par l'inertie de l'acétylène, qui peut être modifiée plus ou moins profondément par la présence d'une trace de corps étranger, et par l'intensité variable du phénomène calorifique au point où l'attaque commence.

On obtient plus facilement le chlorure d'acétylène $[C^2H^2Cl^2]$ ou $C^4H^4Cl^4$ par l'intervention du chlore naissant, tel que peut le fournir le perchlorure d'antimoine $SbCl^5$ liquide et anhydre. L'acétylène sec est absorbé par ce corps avec un vif dégagement de chaleur, qu'il convient de modérer, tout en maintenant la masse liquide. Dans ces conditions il se forme un composé solide, cristallisable en belles lamelles et renfermant $C^2H^2 . SbCl^5$. Ce corps se décompose facilement par la chaleur en chlorure d'acétylène $C^2H^2Cl^2$ et en protochlorure d'antimoine :

$$C^2H^2 . SbCl^5 = C^2H^2Cl^2 + SbCl^3.$$

Le protochlorure d'acétylène est un liquide limpide, incolore, très fluide, d'une odeur forte et chloroformique, d'une saveur sucrée; sa vapeur provoque des maux de tête. Il bout vers 55°. Chauffé en tube scellé pendant 100 heures à 360°, il se décompose en charbon et en acide chlorhydrique, $C^2H^2Cl^2 = C^2 + 2ClH$. L'eau et l'humidité l'attaquent lentement.

La combinaison $C^2H^2 . SbCl^5$, chauffée avec un excès de perchlorure d'antimoine, développe une réaction violente, donnant naissance à du *perchlorure d'acétylène :*

$$C^2H^2SbCl^5 + SbCl^5 = C^2H^2Cl^4 + 2SbCl^3.$$

Le perchlorure d'acétylène est liquide, incolore, fluide, d'une odeur et d'une saveur chloroformiques; il bout vers 147°. A 180°, en présence de l'eau, il s'altère lentement. Le chlore le convertit en sesquichlorure de carbone, $[C^2Cl^6]$ C^6Cl^6. Par l'action ménagée de la potasse, on réussit à le convertir en *protochlorure chloré*, $C^2HCl . Cl^2$:

$$C^2H^2Cl^4 + KHO = ClK + H^2O + C^2HCl . Cl^2,$$

liquide incolore, bouillant vers 88°.

Dans ces conditions on n'obtient pas l'acétylène bichloré C^2Cl^2, d après l'équation

$$C^2H^2Cl^4 + 2KHO = 2ClK + 2H^2O + C^2Cl^2.$$

Le perchlorure d'acétylène, chauffé en tube scellé à 300° pendant 15 heures, se transforme d'après l'équation

$$C^2H^2Cl^4 = HCl + C^2HCl . Cl^2;$$

l'action étant prolongée, C^2HClCl^2 donne $ClH + C^2Cl^2$; mais ce dernier terme se polymérise en même temps qu'il prend naissance et se convertit en benzine hexachlorée (chlorure de Julin)

$$3\,[C^2Cl^2] \text{ ou } [C^6Cl^6] \text{ ou } C^{12}Cl^6,$$

de même que l'acétylène se transforme en benzine (Berthelot et Jungfleisch, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XIII, p. 16).

Action du brome. — Protobromure, perbromure d'acétylène, acétylène bromé. — Si l'on fait passer du gaz acétylène pur dans du brome placé sous une couche d'eau, dans un tube entouré d'eau froide (avec le brome seul et non refroidi il y a bientôt inflammation et destruction des produits bromés), on obtient du perbromure d'acétylène ou bromure d'éthylène bibromé, $C^2H^2Br^4 = C^2H^2Br^2 . Br^2$ (Reboul). Dans les mêmes circonstances, *M. Berthelot a obtenu* un protobromure d'acétylène,

$C^2H^2Br^2$. Cette différence tiendrait, d'après lui, non à une isomérie des acétylènes employés (celui de M. Reboul était préparé au moyen du bromure d'éthylène bromé, celui de M. Berthelot par la décomposition pyrogénée de l'éther), mais aux conditions de l'expérience. Dirigé en courant rapide et sans purification complète à travers le brome liquide, l'acétylène donnerait du tétrabromure, pourvu que la réaction ait lieu avec élévation de température ; conduit lentement à travers du brome placé sous une couche d'eau, en opérant avec quelques litres seulement d'un gaz bien pur et en évitant tout échauffement, il fournirait un bibromure $C^2H^2Br^2$. Ces observations ne suffisent pas pour expliquer la contradiction entre les résultats, puisque M. Reboul opérait avec du brome placé sous l'eau et refroidi.

L'acétylène paraît, du reste, offrir en présence du brome une inertie relative, analogue à celle observée pour le chlore. Le gaz pur, transvasé sur l'eau et agité dans un petit flacon avec du brome liquide, reste souvent mélangé à la vapeur de brome pendant quelques minutes sans réagir, puis tout à coup il est absorbé ; d'autres fois l'union se fait instantanément. On conçoit ainsi comment de l'acétylène mélangé à une forte proportion d'un gaz étranger puisse traverser le brome sans être absorbé. L'influence d'une lumière diffuse un peu vive est favorable à la combinaison.

Le *proto* ou *bibromure d'acétylène*, $C^2H^2Br^2$, est isomérique avec l'éthylène bibromé ; il est incolore, oléagineux, doué d'une odeur semblable à celle du bromure d'éthylène. Sous l'influence de la chaleur, il commence à bouillir vers 130°, mais il ne passe que quelques gouttes du produit à cette température ; le thermomètre monte rapidement à 250°, en même temps qu'il se dégage de l'acide bromhydrique. Le produit passé à 130° renferme 85,7 pour 100 de brome, comme l'exige la formule $C^2H^2Br^2$.

Le *perbromure* ou *tétrabromure d'acétylène*, $C^2H^2Br^4$, se confond avec le bromure d'éthylène bibromé (voyez *Éthylène*).

Ces deux bromures ont été obtenus simultanément par M. Perrot par l'action du brome sur les gaz provenant de la décomposition de la vapeur d'alcool par l'étincelle d'induction, gaz qui renferment de l'acétylène.

Acétylène bromé, C^2HBr. — Il n'a été obtenu jusqu'à présent que par la décomposition des bromures d'éthylène monobromé et bibromé, $C^2H^3Br . Br^2$, $C^2H^2Br^2 . Br^2$ (Sawitsch, Reboul), sous l'influence de la potasse alcoolique bouillante. C'est un gaz spontanément inflammable, brûlant avec une flamme pourpre, liquéfiable vers 3 atmosphères, soluble dans l'eau. Pour le préparer, on laisse tomber goutte à goutte du bromure d'éthylène bromé dans un excès d'une solution alcoolique

bouillante de potasse contenue dans une fiole dont on a préalablement chassé l'air par une ébullition de quelques instants. Les gaz et les vapeurs passent dans deux ou trois flacons, dont on a remplacé l'air par de l'acide carbonique ; le premier, bien refroidi, est vide, tandis que les autres contiennent un peu d'eau ; les gaz non condensés sont recueillis sur le mercure et débarrassés d'acide carbonique au moyen d'une solution de potasse. Il reste ainsi un gaz spontanément inflammable au contact de l'air, entièrement absorbable par une solution de chlorure cuivreux ammoniacal ou de nitrate d'argent ammoniacal ; c'est un mélange d'acétylène monobromé et d'acétylène si l'on a opéré avec le bromure d'éthylène monobromé, ou de l'acétylène monobromé pur si l'on est parti du bromure d'éthylène bibromé.

La réaction de la potasse alcoolique sur le bromure d'éthylène monobromé fournit comme produit principal de l'éthylène bibromé, liquide bouillant à 88°, qui se condense dans le premier flacon en retenant 50 à 60 fois son volume d'acétylène bromé et seulement 2 fois son volume d'acétylène. On peut donc, en chauffant ce liquide dans une atmosphère d'acide carbonique, en séparer de l'acétylène monobromé assez pur (contenant seulement 15 à 20 pour 100 d'acétylène).

En versant peu à peu dans du bromure d'éthylène bromé, $C^2H^3BrBr^2$, refroidi par immersion du récipient dans l'eau, une solution alcoolique de potasse, en ayant soin d'éviter toute élévation de température, il se sépare du bromure de potassium, et si l'on ajoute de l'eau lorsque la liqueur a pris une réaction alcaline persistante, il se sépare de l'éthylène bibromé bouillant à 75°, et dont le rendement est théorique. Ce corps, chauffé en vase ouvert avec une solution alcoolique de potasse, fournit beaucoup d'acétylène bromé :

$$C^2H^3Br^2 + KHO = BrK + H^2O + C^2HBr,$$

tandis qu'en vase clos, à 100°, avec un excès d'alcali, on n'obtient que de l'acétylène. Il résulte de là que dans la réaction de Sawitsch l'acétylène bromé et l'acétylène doivent être envisagés comme des produits d'une action ultérieure exercée par la potasse alcoolique sur les dérivés bromés de l'éthylène, $C^2H^2Br^2$, C^2HBr^3.

L'acétylène monobromé, qui s'enflamme à l'air en donnant de l'acide bromhydrique, de l'eau, du carbone et de l'acide carbonique, s'échauffe beaucoup au contact de l'air lorsqu'il est mélangé à une forte proportion de gaz inerte, mais sans prendre feu ; il se produit des fumées blanches d'acide bromacétique :

$$C^2HBr + H^2O + O = C^2H^3BrO^2.$$

L'action de la lumière *favorise cette oxydation* lente, qui est accom-

pagnée de production d'ozone (Fontaine). L'acétylène bromé s'unit directement au brome pour donner un corps C^2HBrBr^4, solide, cristallisable et identique avec le bromure d'éthylène tribromé, $C^2HBr^3 . Br^2$ (voyez *Éthylène*); il se forme en même temps une petite quantité de bibromure d'acétylène bromé, $C^2HBr . Br^2$, ou d'éthylène tribromé, C^2HBr^3.

Action de l'iode. — L'acétylène se combine difficilement à l'iode; à la température ordinaire, il n'a pas d'action, même sous l'influence de la lumière. A 100°, en vase clos, l'iode et l'acétylène s'unissent lentement et donnent un iodure cristallisé, $C^2H^2I^2$ (Berthelot), fusible vers 70°. La combinaison d'acétylène et d'oxyde d'argent connue sous le nom d'*acétylure d'argent*, $C^2H^2Ag^2O$, agitée avec une solution éthérée d'iode, fournit une substance solide, cristallisable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone, fusible à 74° et volatile. Sa composition répond à la formule $C^2H^2I^4$ (tétraiodure). La potasse alcoolique en dégage de l'acétylène.

En résumé, l'acétylène, au point de vue de sa capacité de saturation, se comporte dans ses réactions ménagées vis-à-vis des éléments halogènes, tantôt comme un groupement tétratomique, tantôt comme un groupement diatomique, sans qu'il soit possible de préciser les conditions dans lesquelles on obtient de préférence le type $C^2H^2R^2$ ou le type $C^2H^2R^4$. Le dernier se forme le plus aisément. Les composés résultants sont ou identiques ou isomériques avec les termes des deux séries de l'éthylène

$$C^2(H^2R^2), \quad C^2(H^2R^2) . R^2.$$

La même capacité de saturation domine dans les relations de l'acétylène avec les *hydracides* et avec l'*hydrogène*.

L'acétylène chauffé à 100° avec de l'acide bromhydrique en solution concentrée donne un composé gazeux ou très volatil, absorbable par le chlorure cuivreux ammoniacal et qui est probablement le monobromhydrate C^2H^2BrH.

Mis en contact à la température ordinaire avec une solution concentrée d'acide iodhydrique, l'acétylène est lentement absorbé et fournit un mélange de monoiodhydrate et de diiodhydrate, (C^2H^2IH, $C^2H^2 2IH$); à 100°, en vase clos, la réaction se complète davantage et tend vers la production exclusive du second terme, sans l'atteindre complètement. Le produit brut de la réaction précédente étant digéré à froid avec une quantité équivalente de potasse alcoolique, puis distillé, et le liquide distillé étant précipité par l'eau, on obtient le monoiodhydrate sous la forme d'un liquide bouillant à 62°, incolore, mobile, d'odeur agréable, isomère avec l'éthylène monoiodé qui bout à 56°.

Le diiodhydrate est liquide, volatil sans décomposition vers 182°, iso-

ère de l'iodure d'éthylène et plus stable que lui. Tous deux se décomposent par un excès de potasse alcoolique et régénèrent l'acétylène.

Action de l'hydrogène. — L'union directe de l'acétylène et de l'hydrogène est provoquée par le noir de platine, comme l'a montré M. de Wilde. Dans une cloche graduée sur la cuve à mercure on introduit de l'hydrogène, puis un fragment de noir de platine comprimé; en ajoutant lors et successivement des volumes mesurés d'acétylène, on constate que tant que l'hydrogène est en excès, 1 volume d'acétylène utilise 1 volumes d'hydrogène.

Le gaz obtenu n'est absorbable ni par le brome ni par l'acide sulfurique fumant, et représente de l'hydrure d'éthyle :

$$\underset{2\ \text{vol.}}{C^2H^2} + \underset{4\ \text{vol.}}{H^4} = \underset{2\ \text{vol.}}{C^2H^6}.$$

Avec l'éthylène, dans les mêmes conditions, il se forme également de l'hydrure d'éthyle. Ce gaz prend naissance même quand l'acétylène est en excès par rapport à l'hydrogène.

Lorsqu'on chauffe dans une cloche courbe un mélange de 100 volumes d'acétylène et de 100 volumes d'hydrogène, on trouve qu'au bout d'une demi-heure il reste : acétylène, 48 volumes; éthylène, 12 volumes; hydrogène, 94 volumes.

Le volume de l'hydrogène fixé à l'état d'éthylène est donc supérieur à celui de l'hydrogène disparu, et de même la dose d'acétylène qui manque est beaucoup plus élevée que celle qui correspond à l'éthylène. Ce résultat est la conséquence d'une action complexe : il y a à la fois hydrogénation de l'acétylène et conversion en éthylène, C^2H^2 (2 vol.) + H^2 (2 vol.) = C^2H^4 (2 vol.), polymérisation de l'acétylène et destruction de ces polymères avec mise en liberté de carbone, ou encore décomposition d'une partie de l'acétylène en carbone et en hydrogène.

L'hydrogène naissant développé par la réaction du zinc sur l'ammoniaque, en présence de l'acétylure cuivreux $C^2H^2Cu^2O$, fournit un gaz très riche en éthylène. On a donc

$$C^2H^2 + H^2 = C^2H^4.$$

Azote. — Sous l'influence d'une série d'étincelles d'induction, l'azote s'unit directement à l'acétylène et donne de l'acide cyanhydrique (Berth.) :

$$C^2H^2 + Az^2 = 2(CAzH).$$

L'action est limitée par la décomposition inverse de l'acide cyanhydrique en azote et en acétylène; elle l'est encore, si l'on opère avec de l'acétylène mélangé d'azote, par la décomposition du premier corps en carbone et hydrogène. Mais *en employant* un mélange d'acétylène

avec 10 fois son volume d'hydrogène et un peu plus de son volume d'azote, et en absorbant l'acide cyanhydrique au fur et à mesure de sa production, au moyen d'un fragment de potasse, la synthèse peut être rendue presque complète.

Action des métaux. — Certains métaux, comme le fer et le platine, favorisent la décomposition et la transformation pyrogénée ou en modifient le sens; d'autres, tels que l'aluminium, le cadmium, le cuivre, paraissent sans action spéciale.

Au rouge sombre, le sodium détruit l'acétylène sans modifier le volume; il se forme de l'hydrogène et une matière noire charbonneuse, dégageant de l'acétylène au contact de l'eau, et répondant probablement à la formule C^2Na^2. On aurait

$$C^2H^2 + Na^2 = C^2Na^2 + H^2,$$
$$C^2Na^2 + 2H^2O = C^2H^2 + 2NaHO.$$

Le sodium chauffé doucement avec du gaz acétylène dans une cloche courbe absorbe le gaz, qui se trouve remplacé par la moitié de son volume d'hydrogène; en même temps il se dépose une croûte blanche qui régénère l'acétylène au contact de l'eau. Dans ce cas, les réactions se feraient d'après les équations

$$C^2H^2 + Na = C^2HNa + H,$$
$$C^2HNa + H^2O = C^2H^2 + NaHO.$$

Le potassium se comporte d'une façon analogue; chauffé doucement dans une atmosphère d'acétylène, il s'enflamme avec explosion et donne un acétylure C^2K^2, que l'eau décompose d'une manière parallèle.

Combinaisons avec les oxydes métalliques. — L'acétylène est rapidement absorbé par certaines solutions métalliques et surtout par les solutions ammoniacales de chlorure cuivreux et de nitrate d'argent. Dans le premier cas on obtient un précipité rouge; dans le second un précipité blanc. Plusieurs formules ont été proposées par divers auteurs pour ces composés oxydables ou altérables. Les analyses les plus récentes de M. Blockmann (*Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, t. VII, p. 274, 1874) semblent juger définitivement la question en faveur des formules $C^2H^2Cu^2O$ et $C^2H^2Ag^2O$. Les acétylures de cuivre et d'argent seraient des combinaisons d'acétylène et d'oxydes cuivreux ou argentique.

On aurait simplement

$$Cu^2O \,.\, 2ClAzH^4 + C^2H^2 = C^2H^2Cu^2O + 2ClAzH^4,$$
$$C^2H^2Cu^2O + 2HCl = CH^2 + Cu^2Cl^2 + H^2O.$$

L'acétylure de cuivre s'obtient facilement par l'action de l'acétylène

sur la solution ammoniacale de chlorure cuivreux; le précipité est bien lavé à l'eau ammoniacale tiède, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne se colorent plus à l'air. Sa formation est assez sensible pour indiquer 1/200 de milligramme d'acétylène mélangé à 50 ou 100 centimètres cubes d'hydrogène sec. Il détone par le choc ou à une température de 95 à 120°, en donnant de l'eau, du cuivre, du carbone et un peu d'acide carbonique et d'oxyde de carbone; le chlore, le brome et l'iode le font également détoner. Humide, il est très altérable à l'air. On attribue à la production d'acétylure de cuivre les propriétés explosives des dépôts formés dans les tuyaux de cuivre servant à la conduite du gaz de l'éclairage.

L'acétylure d'argent est également détonant et doit être manié humide. Avec l'acétylène bromé en solution alcoolique et ammoniacale, le nitrate d'argent ammoniacal donne un précipité cristallin explosif, qui a très probablement pour composition C^2HBrAg^2O.

L'hyposulfite double de soude et d'or donne aussi avec l'acétylène un précipité.

Une solution d'iodure mercurique dans l'iodure de potassium, additionnée d'ammoniaque, absorbe l'acétylène et fournit un précipité cristallin chatoyant qui, lavé avec une solution d'iodure de potassium, laisse une poudre blanche très explosive.

L'*analyse quantitative* du gaz se fait comme celle des autres carbures au moyen de l'eudiomètre.

Soient : a, le volume de l'acétylène,
b, — de l'oxygène initial,
c, — de l'acide carbonique,
d, — de l'oxygène final.

On trouve que $c = 2a$ et $2(b - d - 2a) = a$, d'où l'on tire CH pour la composition ; la densité conduit à doubler cette formule.

Gaz de l'éclairage.

Toutes les fois que des matières organiques, telles que le bois, la houille, les corps gras ou résineux, etc., sont soumises à l'action d'une température élevée, les groupements complexes dont elles sont formées se détruisent, et l'on obtient simultanément des corps divers, de composition plus simple : les uns solides et fixes, comme le carbone, les autres solides ou liquides et volatils, et enfin des gaz. C'est entre ces produits, dont le nombre est parfois considérable, que se répartissent les quatre ou cinq éléments, carbone, hydrogène, oxygène, azote et soufre, dont la combinaison constitue la matière soumise à l'action du feu. Leur

nature et leurs proportions relatives dépendent de l'espèce de substance employée et de la manière dont la décomposition pyrogénée est conduite. La même variété de houille, par exemple, donnera des composés distincts ou des composés semblables, mais en proportions différentes, suivant que la température de distillation sera plus ou moins élevée, ou suivant que l'on brusquera plus ou moins l'action de la chaleur.

Lorsque la température finale est portée assez haut, le résidu fixe se compose uniquement de carbone retenant tout au plus un peu d'hydrogène, ainsi que des matières minérales. L'apparence physique de ce carbone varie avec la nature du produit. Ainsi les bois donnent les diverses espèces de charbon de bois, à texture plus ou moins poreuse, les houilles fournissent le coke. Avec les corps gras, les résines, on obtient un charbon poreux et boursouflé.

Les produits pyrogénés solides ou liquides, mais volatils, sont très nombreux : outre l'eau et l'ammoniaque combinée aux acides carbonique, sulfhydrique, cyanhydrique, on rencontre dans la masse semi-fluide, condensée, connue sous le nom de *goudron*, des composés organiques ternaires, formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, ou de carbone, d'hydrogène et d'azote, et surtout des carbures d'hydrogène à poids moléculaire élevé : benzine, naphtaline, anthracène, etc. Nous nous occuperons en temps et lieu de ces corps, dont quelques-uns offrent un intérêt tout particulier, et nous ne porterons aujourd'hui notre attention que sur les produits gazeux, non condensables, qui sont utilisés pour l'éclairage et pour le chauffage. Quelle que soit son origine, cette masse gazeuse est un mélange d'hydrogène, d'oxyde de carbone, d'acide carbonique, d'hydrogène sulfuré, d'azote, d'oxygène, et des carbures d'hydrogène les plus simples que nous avons déjà étudiés : formène, diméthyle ou hydrure d'éthyle, éthylène, propylène, acétylène. On y trouve encore, sous forme de vapeurs, des traces des carbures les plus volatils, tels que le butylène [C^4H^8], la benzine [C^6H^6], etc., et de sulfure de carbone.

Parmi les gaz cités plus haut, il en est quelques-uns qu'il y a intérêt à éliminer aussi complètement que possible; tels sont l'hydrogène sulfuré, l'acide carbonique, l'ammoniaque. On y arrive au moyen de divers traitements que nous étudierons sous le nom d'*épuration*. Le tableau suivant donne une idée sommaire de la composition quantitative des principaux gaz de l'éclairage.

›ES GAZ	a	b	c	d	e	f	g	h
ıe	37,97	37,97	45,58	50,2	45,6	5,0	15,07	47,7 à 18,4
. . . . .	4,81	9,99	2,46	»	2,7	2,5	»	»
. . . . .	0,31	0,61	0,40	»	»	»	»	»
ɜ carbone .	7,21	3,97	6,64	12,9	6,6	»	40,59	61,8 à 22,3
rbonique. .	3,72	0,41	3,27	0,3	3,6	»	25,72	»
ıe sulfuré .	1,06	»	0,29	»	»	»	»	»
ıque. . . .	0,95	»	»	»	»	»	»	»
. . . . .	39,78	39,37	34,90	32,8	34,9	56.5	11,06	35,4 à 9,4
ɜ.				3,8	4,1			
ıe. . . .				»	»			
ɜ.	4,10	4,29	6,46	»	2,3	38,0	6,91	10,6 à 6,5
e.				»	»			
carburées .				»	»			
	100,00	96,61	100,00	100,0	99,8	100,00	»	»

c Gaz de la houille non épurés.
e Gaz de la houille épurés.
f Gaz des matières grasses.
g Gaz du bois de hêtre non épuré.
h Composition moyenne du gaz de bois épuré.

ıroduits combustibles qui dominent dans le gaz de la houille, le ıportant de tous les gaz de l'éclairage, sont l'hydrogène et le for- Leur somme constitue environ les 77 à 85 centièmes du volume t ils sont entre eux dans les rapports de 1 : 1 ou de 4 : 3.

savons que l'hydrogène et le formène ne développent en brûlant ıu'un pouvoir éclairant très faible. C'est donc aux 4 à 7 cen- de carbures plus riches en carbone que l'on doit attribuer l'in- lumineuse de la flamme du gaz.

ication du gaz de la houille. — Sans entrer dans trop de détails, ›nnerons une idée approchée de cette industrie importante, qui, des améliorations successives, a atteint, surtout dans les grands de population, une perfection remarquable.

es les variétés de houille ne sont pas également propres à la pré- ı du gaz. Suivant leur composition, la qualité et les rendements stincts. Il convient de donner la préférence à celles qui renfer- ɜ plus d'hydrogène et dans lesquelles le rapport de l'hydrogène à ne est le plus élevé; telles sont les houilles grasses à longue de Mons, d'Anzin, de Commentry, de Denain, et tout particu- ıt le cannel-coal d'Angleterre, qui fournit le meilleur rende- n volume et *en pouvoir éclairant. Il* n'est pas inutile de jeter un

coup d'œil sur la composition élémentaire centésimale de ces matièr premières.

COMPOSITION DES DIVERSES HOUILLES EMPLOYÉES A LA FABRICATION.

Carbone.	de 80	à 85	pour 100.
Hydrogène	de 5,16	à 5,4	—
Oxygène et azote.	de 13,8	à 10	—
Rendement en coke	de 65	à 75	—

Les rendements moyens en gaz pour 100 kilogrammes de houille son de 23 à 29 mètres cubes. Le cannel-coal en donne davantage.

Philippe Lebon, ingénieur français, eut le premier l'idée, vers 1785 d'utiliser pour le chauffage et l'éclairage les gaz combustibles provenan de la décomposition pyrogénée du bois et de la houille. Ses essais n'aboutirent pas, et furent repris en 1792, en Angleterre, par Murdoch. Dès la fin du siècle dernier et dans le commencement du dix-neuvième siècl (1798-1805), on commença à éclairer par ce moyen diverses usines anglaises. En 1813, on fondait à Londres une société pour l'éclairage des rues. La nouvelle industrie s'implanta en France de 1812 à 1820, grâce à l'initiative de M. le comte de Chabrol, préfet de la Seine, et aux études qu'il provoqua.

La décomposition ou la distillation sèche de la houille s'opère aujourd'hui dans de grandes cornues en terre réfractaire, ayant la forme de demi-cylindres surbaissés, fermés en arrière et ouverts en avant. Ces cornues, dont les dimensions sont suffisantes pour recevoir environ 150 kilogrammes de houille, sont placées horizontalement, sur deux ou trois rangées parallèles et superposées, dans un four chauffé avec un seul foyer et par du coke. Dans les usines de la Compagnie Parisienne on place généralement sept cornues dans le même four (fig. 47), et les fours sont eux-mêmes disposés les uns à côté des autres, de manière à former deux rangées parallèles adossées par le fond. A la partie antérieure et béante de chaque cornue F est fixé, au moyen de boulons, un demi-cylindre surbaissé, en fonte, ouvert à ses deux extrémités, qui continue la cornue et fait saillie en dehors du four. L'extrémité libre de cette *tête* H se ferme au moyen d'un obturateur mobile en fonte, luté avec de l'argile et fixé par une vis et un étrier en fer (fig. 48). Elle porte à la partie supérieure le tuyau d'écoulement destiné aux gaz et aux produits volatils.

Dans quelques-unes de ses usines, la Compagnie Parisienne utilise le système Siemens pour le chauffage des fours. Au lieu d'un foyer à coke placé entre les deux cornues de la rangée inférieure, on fait passer de l'air avec une vitesse faible à travers une couche de coke de 1^{m},50 d'épaisseur, disposée sur une grille inclinée et placée à quelques mètres au-des

s du sol. Le gaz ainsi obtenu, très riche en oxyde de carbone, pénètre s le four par divers orifices et y est enflammé après avoir été mé-

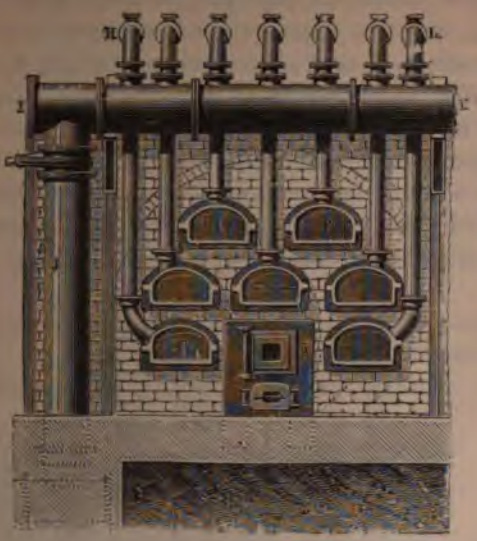


Fig. 47. — Four à gaz avec sept cornues.

gé avec un léger excès d'air. Ce mode de chauffage procure une économie sensible de combustible, une facilité plus grande pour régler de

Fig. 48. — Partie antérieure d'une cornue à gaz avec sa tête et son tube abducteur.

température et une usure moins rapide des cornues. La distillation de chaque lot de 150 *kilogrammes de houille* exige 4 heures environ ; le

coke est retiré au bout de ce temps et l'on procède immédiatement à un nouveau chargement.

Les tubes abducteurs H, E (fig. 47), fixés à la partie supérieure des têtes de cornue, s'élèvent verticalement à une certaine hauteur, puis se recourbent et redescendent pour pénétrer jusqu'à l'axe d'un gros tube en fonte I ou *barillet*, commun à toutes les cornues d'une même rangée de fours, couché horizontalement, et d'une longueur égale à celle de la batterie à la partie supérieure de laquelle il est fixé. Le barillet est à moitié rempli d'eau et de goudron; l'extrémité des tubes abducteurs plonge dans le liquide à une profondeur de 2 centimètres.

Pour éviter la pression résultant de cette immersion et d'autres causes

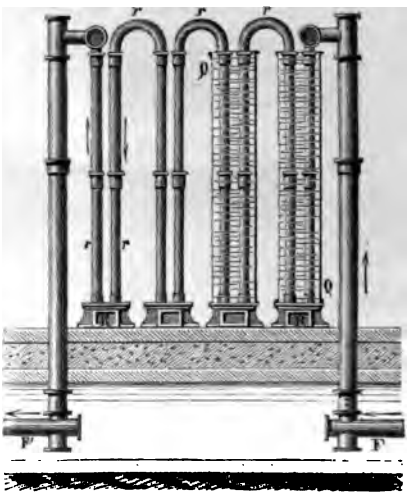


Fig. 49. — Jeu d'orgues pour refroidir le gaz des cornues.

de résistance dans la suite du trajet que parcourt le fluide élastique, on a soin, dans toutes les usines un peu importantes, de pomper le gaz dans le barillet pour le refouler ensuite dans les réfrigérants, dans les épurateurs et de là dans la cloche du gazomètre. Ce travail s'exécute au moyens d'appareils connus sous le nom d'*exhausteurs* ou d'*extracteurs*. Leur construction est fondée sur divers principes. Dans quelques usines de Paris on fait usage de cylindres à piston mis en mouvement par une machine à vapeur.

Le barillet ne retient que la partie la moins volatile des produits condensables. A sa sortie de ce tube, le gaz est encore très chaud et fortement chargé de substances étrangères. Le refroidissement et l'élimination consécutive de ces impuretés s'obtient en faisant circuler le gaz, sur une longueur suffisante, à travers des tuyaux en fonte maintenus par un courant d'eau à une température assez basse. La figure 49 représente

l'un des dispositifs employés, connu sous le nom de *jeu d'orgues*. Le sens des flèches indique la direction du courant gazeux qui pénètre en F, circule de haut en bas et de bas en haut à travers les tuyaux *r*, pour sortir en F'. Chaque paire descendante et ascendante peut être enveloppée d'un manchon O dans lequel arrive de l'eau. Dans les grandes usines on emploie des réfrigérants plus puissants, formés de gros tubes presque horizontaux accouplés par paires et refroidis par une pluie d'eau. On doit en outre à M. Pelouze un appareil très ingénieux destiné à priver le gaz des fines gouttelettes de matières goudronneuses condensées, qu'il entraîne sous forme de poussière très lente à se déposer; nous ne pouvons que signaler ce perfectionnement, sans entrer dans les détails de sa construction.

A ce moment le gaz refroidi est débarrassé des substances volatiles, solides ou liquides; mais il contient encore de l'hydrogène sulfuré, du sulfhydrate d'ammoniaque, du carbonate d'ammoniaque, du sulfure de

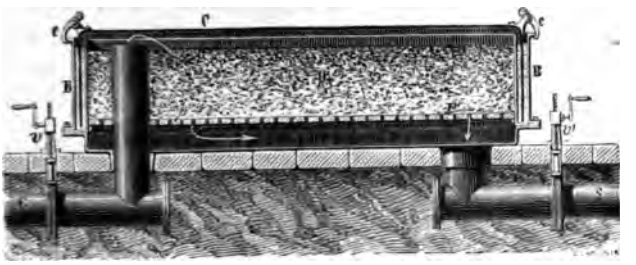


Fig. 50. — Caisse d'épuration.

carbone et de l'acide carbonique, dont il est important de le priver. Le but est convenablement atteint par son passage à travers les caisses d'épuration (fig. 50), contenant des substances susceptibles d'absorber chimiquement ces produits.

L'*épurateur* se compose d'une grande caisse B en fonte ou en tôle, rectangulaire, fermée hydrauliquement par un couvercle métallique ayant la forme d'une cloche rectangulaire, dont les bords plongent dans l'eau d'une rigole qui règne tout le long des parois externes de l'épurateur. Celui-ci est en grande partie rempli par la substance active D, disposée en couche épaisse, pulvérulente et poreuse, sur une plaque en claire-voie *pp*. Le gaz est amené à la partie supérieure de l'appareil par le tube E et sort par le tube inférieur S, après avoir traversé la masse D et le faux-fond. Dans un même travail on accouple généralement plusieurs caisses, et l'épuration s'effectue d'une manière méthodique, chacune des caisses devenant successivement la première de la série à mesure qu'elle s'épuise.

Comme substances actives, on a employé la chaux éteinte en poudre, qui n'élimine pas la totalité du sulfhydrate d'ammoniaque, le plâtre, les résidus de la fabrication du chlore chargés de chlorure de manganèse. De nos jours, on fait généralement usage de la méthode Laming, fondée sur l'emploi de l'hydrate de peroxyde de fer en mélange avec du sultate de chaux, et sur la revivification des matériaux épuisés. Le mélange initial se compose de chaux éteinte en poudre et de sulfate de protoxyde de fer en proportions équivalentes. Il est rendu poreux par une addition de sciure de bois. Après avoir été humecté par un courant de vapeur d'eau, il est exposé à l'air pour déterminer l'oxydation de l'hydrate ferreux et sa transformation en hydrate ferrique. En fin de compte, le produit dont on charge les épurateurs peut être envisagé comme contenant de l'hydrate ferrique et du sulfate de chaux hydraté. Le carbonate d'ammoniaque réagit sur le sulfate de chaux en donnant du sulfate d'ammoniaque et du carbonate de chaux; quant à l'hydrogène sulfuré, il convertit l'hydrate ferrique en sesquisulfure ou en protosulfure de fer, d'après les équations

$$\left[\begin{array}{l} Fe^2O^3Aq + 3H^2S = Fe^2S^3Aq + 3H^2O, \\ Fe^2O^3Aq + 3H^2S = 2FeS + 3H^2O + S. \end{array}\right]$$

Lorsque la matière est épuisée, on élimine par des lavages le sulfate d'ammoniaque et on transforme les sulfures de fer en peroxyde par oxydation à l'air. Pendant ces régénérations, le soufre s'accumule à l'état libre ou, passant à l'état d'acide sulfurique, convertit en sulfate une partie du carbonate de chaux du mélange.

Le gaz purifié se rend enfin dans une grande cloche en tôle dont les bords plongent dans l'eau d'une cuve ou citerne en maçonnerie étanche, d'un diamètre un peu plus grand. Cette cloche ou *gazomètre* sert à emmagasiner le gaz et à le distribuer ensuite dans les conduites. Nous n'entrerons pas dans les détails de construction de ces appareils, dont les dimensions varient avec l'importance de la fabrication.

Gaz au boghead. — Le boghead est un combustible formé par un schiste bitumineux exploité en Écosse et dont la distillation fournit près de 77 mètres cubes de gaz par 100 kilogrammes. Le pouvoir éclairant du gaz de boghead est plus considérable que celui du gaz de la houille. Il doit cette supériorité à la présence d'une forte proportion de carbures de la série éthylénique. On emploie le boghead dans la fabrication du gaz portatif comprimé.

Hydrogène silicié $[SiH^4] = 32$ ou $SiH^2 = 16$.

Ce corps est au silicium ce que le formène CH^4 est au carbone; il représente le seul terme d'hydrogénation du silicium.

C'est un gaz incolore, insoluble dans l'eau, spontanément inflammable au contact de l'air quand il est impur. Le gaz pur s'enflamme seulement dans une atmosphère raréfiée ou au contact d'un corps légèrement chauffé. Il brûle avec formation d'eau et de silice, s'il y a excès d'oxygène; dans le cas contraire, il se dépose du silicium amorphe. La chaleur et l'étincelle le dédoublent en ses éléments; le chlore le convertit en acide chlorhydrique et en chlorure de silicium; il précipite les sels de cuivre et d'argent en donnant du siliciure de cuivre ou d'argent. Avec le chlorure de palladium il fournit un dépôt de palladium métallique. Les sels de plomb et de platine ne sont pas précipités.

L'hydrogène silicié a été principalement étudié par M. Friedel.

Il ne se forme pas directement, même sous l'influence de l'arc voltaïque éclatant entre deux pôles de silicium. Wœhler l'a obtenu par l'attaque du siliciure de magnésium au moyen de l'acide chlorhydrique. On fait un mélange intime composé de 40 parties de chlorure de magnésium anhydre, 35 parties de fluosilicate de soude, 10 parties de sel marin fondu et 20 parties de sodium; le tout est projeté dans un creuset de Hesse rougi que l'on couvre immédiatement. Il reste une masse gris noir que l'on attaque par l'acide chlorhydrique dans un flacon entièrement rempli d'eau bouillie; le gaz qui se dégage est recueilli sur de l'eau bouillie ou sur du mercure. L'hydrogène silicié ainsi obtenu est mélangé à beaucoup d'hydrogène; il en est de même du gaz qui se dégage au pôle positif, par l'électrolyse d'une solution de sel marin avec 8 à 12 couples Bunsen, en employant comme électrode positive une lame d'aluminium silicié.

Friedel et Ladenburg (*Ann. de Chim. et de Phys.*, (4), t. XXIII, p. 441) ont obtenu l'hydrogène silicié *pur* par l'action du sodium sur l'éther tribasique siliciformique, à une douce chaleur :

$$4[SiH(C^2H^5O)^3] = SiH^4 + 3[Si(C^2H^5O^4)].$$

Silicichloroforme, $SiHCl^3$. — Ce nom rappelle son analogie de structure avec le chloroforme $CHCl^3$; il représente l'hydrogène silicié trichloré, mais ne se prépare pas par l'action du chlore sur l'hydrogène silicié. MM. Wœhler et Buff l'ont obtenu à l'état impur, et sa véritable nature a été établie par MM. Friedel et Ladenburg. On fait réagir le gaz chlorhydrique sec sur le silicium au-dessous du rouge; les produits formés renfermant du chlorure de silicium sont condensés dans des récipients refroidis à la glace et soumis à la distillation fractionnée. Ce qui passe entre 34 et 37° est le silicichloroforme sensiblement pur.

Le silicichloroforme constitue un liquide limpide, incolore, mobile et fumant à l'air. L'eau et l'ammoniaque le décomposent facilement avec production d'hydrogène et d'une matière blanche solide. Avec l'eau

glacée, il donne un composé appelé acide siliciformique anhydre, qui dégage de l'hydrogène à une température plus élevée. Sa vapeur, mélangée à de l'air, détone au contact d'un corps en ignition. On a

$$[SiHCl^3 + 3H^2O = 3ClH + SiH(OH)^3],$$
$$Si^2HCl^3 + 6HO = 3ClH + Si^2H^4O^6.$$

$$[2(SiH(OH)^3) = 3H^2O + Si^2H^2O^7],$$
$$\underset{\text{Acide siliciformique tribasique.}}{Si^2H^4O^6} = 3HO + \underset{\text{Acide siliciformique anhydre.}}{Si^2HO^3}.$$

L'alcool fournit par une réaction parallèle de l'éther siliciformique tribasique :

$$[SiHCl^3 + 3[C^2H^6O] = 3ClH + SiH(C^2H^5O)^3],$$
$$Si^2HCl^3 + 3C^4H^6O^2 = 3ClH + Si^2H(C^4H^5O^2)^3.$$

On obtient dans des circonstances analogues, c'est-à-dire par l'action des acides bromhydrique et iodhydrique sur le silicium chauffé au-dessous du rouge, des composés bromés et iodés correspondants, mais moins bien étudiés, $SiHBr^3$, $SiHI^3$.

CHAPITRE II

COMBUSTIONS OU COMBINAISONS DE L'OXYGÈNE AVEC LES AUTRES ÉLÉMENTS

Partie théorique.

L'oxygène s'unit facilement à la plupart des corps simples; les composés binaires qui en résultent ont une importance exceptionnelle, tant au point de vue de leurs applications qu'à celui de leur diffusion à la surface de la terre.

On donne le nom de *combustion* à l'acte de la combinaison d'un corps avec l'oxygène.

Cet élément présente sous ses deux états allotropiques des aptitudes distinctes et des modes d'agir différents. Nous avons vu que l'ozone est chimiquement plus actif que l'oxygène ordinaire; il est donc nécessaire d'étudier séparément leur action.

I. *Oxygène ordinaire.* — La combustion par l'oxygène de l'air est connue depuis que l'homme existe. Les peuplades préhistoriques savaient allumer du feu par le frottement. Les alchimistes transformaient les métaux en terres ou en oxydes en les chauffant au contact de l'air; Jean Rey avait même reconnu, longtemps avant Lavoisier, qu'ils augmentent de poids pendant ce changement: mais la véritable théorie des phénomènes de combustion n'a pu devancer la découverte de l'oxygène (Priestley). Un des principaux titres de gloire de Lavoisier est d'avoir formulé la vérité sur une classe de phénomènes assez étendue pour embrasser une grande partie de la chimie, vérité longtemps obscurcie par la conception erronée du phlogistique de Stahl. Il démontra que si les métaux chauffés au contact de l'air se convertissent en substances terreuses, ce n'est pas parce qu'ils perdent une matière hypothétique, le phlogistique, mais bien parce qu'ils s'unissent à l'un des principes de l'air, à l'oxygène.

Cette lutte mémorable d'un homme de génie, confiant dans la justesse de ses vues, contre l'opinion *de tous les savants* ses contemporains, est

[illegible]

[illegible] Une [illegible] comme [illegible] le [illegible] du soleil. [illegible] les pé- [illegible] et l'oxy- [illegible] donne le [illegible] de chaleur. La [illegible] de perte d'effet utile. [illegible] pas réellement, comme on [illegible] précédents. Il est vrai que la [illegible] ne dépasse pas 2800 de- [illegible] aussi complète que dans les par- [illegible] de la flamme. Un peu plus loin les éléments sépa- [illegible] de plus en plus favorables à l'union: dans une flamme on observe diverses zones de température, de sorte qu'avant de la quitter les éléments sont totalement combinés et ont développé toute la force vive qu'ils sont capables de fournir.

En d'autres termes, le maximum de température fourni par une combustion est limité par la dissociation; mais la chaleur totale est égale à la chaleur de combustion du corps qui brûle.

L'état de division des corps influe d'une façon marquée sur la facilité

r combustion et sur la température nécessaire pour la déterminer. et le cuivre très divisés, tels qu'on les obtient par la réduction rs oxydes, brûlent et s'enflamment aisément, voire même sponta- t (fer pyrophorique). Le charbon de linge, celui qu'on prépare calcination de l'amadou, sont également très combustibles et sou- yrophoriques, tandis que le coke et le charbon de cornue ne con- t à brûler dans un fourneau que si les fragments sont assez rap- s pour produire une masse bien incandescente. Le diamant, car- rès compact et dense, ne s'enflamme que dans l'oxygène et au blanc.

élément combustible, solide et relativement fixe pourra devenir lus oxydable s'il est engagé avec d'autres éléments combus- lans une combinaison gazeuse ou volatile. C'est ainsi que l'hydro- hosphoré liquide, le zinc-éthyle et le zinc-méthyle sont spontané- nflammables à l'air. La vapeur de sulfure de carbone mélangée rend feu au seul contact d'une baguette de verre chauffée vers

chaleur n'est pas la seule cause déterminant l'inflammation d'un ge de vapeurs combustibles et d'oxygène. Celle-ci peut être quée par la présence de certains métaux, tels que le platine, le um, l'iridium, l'or, dans un grand état de division ou sous forme ses spongieuses ou poreuses. Du noir de platine porté dans un ge d'hydrogène et d'oxygène ou d'air devient incandescent et en ine la détonation ; il en est de même pour l'éponge de platine. me forgée de ce métal, bien propre et légèrement chauffée, pro- n effet analogue. Si l'on plonge dans de la vapeur d'éther, d'al- u dans du gaz ammoniac mélangés d'air une spirale de fil de chauffée, elle rougit et provoque l'oxydation des vapeurs. Avec l et l'éther, il se forme ainsi de l'aldéhyde et de l'acide acé- avec l'ammoniaque, on obtient du nitrite et du nitrate d'am- que. Ces sortes de combustions déterminées par le platine sont lement accompagnées de l'apparition d'un peu d'eau oxygénée. attribué l'action spéciale du platine à la condensation considé- ju'il fait éprouver aux gaz et aux vapeurs, en les mettant en con- us direct avec l'oxygène. Il est très probable que cette condensa- tre pour une part dans l'explication du phénomène ; mais certains endent néanmoins à faire soupçonner une action spécifique du qui se rattache certainement à l'état dynamique de ses particules uantes. Ainsi, lorsqu'on dirige sur du platine spongieux, chauffé 100°, un courant d'acétylène C^2H^2, ce gaz est décomposé avec lescence et mise en liberté de charbon très divisé et d'hydrogène. veloppement de chaleur *s'explique en tenant* compte des conditions

thermiques de la formation de l'acétylène; ce corps, en effet, absorbe de la chaleur en se produisant aux dépens du carbone et de l'hydrogène. Si l'influence du platine spongieux se bornait à une condensation, on ne comprendrait pas la décomposition, puisque l'acétylène a pu être liquéfié par compression sans se détruire. Dans cette circonstance, on est donc conduit à admettre un pouvoir spécifique capable de déterminer une réaction exothermique; pourquoi serait-il irrationnel d'admettre qu'il en est de même dans d'autres cas?

Flammes. — La combustion des gaz nous conduit naturellement à l'étude des flammes. Une flamme n'est, en effet, qu'un gaz ou une vapeur qui sont portés à l'incandescence par le fait même de leur combinaison avec l'oxygène.

Nous avons à examiner les flammes au point de vue de leur pouvoir éclairant, de la température de leurs diverses parties et des réactions chimiques qui s'y passent.

Le pouvoir éclairant d'une flamme engendrée par la combustion d'un gaz dépend en grande partie de la nature des produits de sa combustion, ou, lorsque le gaz est composé, de sa décomposition pyrogénée. Si le gaz qui brûle n'est pas susceptible de fournir de dérivés solides et fixes, soit en s'unissant à l'oxygène, soit en se décomposant par la chaleur, le pouvoir éclairant sera très faible, dans les conditions ordinaires de pression. Ainsi l'hydrogène pur, qui est un élément, ne fournit en brûlant que de l'eau à l'état de vapeur; la flamme de l'hydrogène est très pâle, à moins qu'on n'y introduise des corps solides, devenant incandescents et lumineux, grâce à la température élevée à laquelle ils sont soumis.

Si, au contraire, le produit de la combustion est fixe ou à peu près, et prend au moment de sa formation l'état solide, la flamme acquerra un pouvoir éclairant intense. C'est ce qui arrive pour les vapeurs de phosphore et de zinc, pour l'hydrogène phosphoré et pour d'autres substances analogues. Il en est de même si le gaz composé est susceptible de se détruire par la chaleur en donnant un ou plusieurs termes fixes.

La combustion des carbures d'hydrogène avec une dose insuffisante d'air est accompagnée d'une flamme lumineuse, parce que celle-ci renferme des particules très divisées et très nombreuses de carbone, qu'il est facile de mettre en évidence au moyen d'un tube chaud-froid ou même en écrasant la flamme avec une soucoupe en porcelaine froide. L'origine de ce carbone peut être attribuée à deux causes : ou bien la combustion incomplète du carbure d'hydrogène, dans les zones où l'air n'arrive pas en quantité suffisante, donne lieu à la formation d'eau, avec mise en liberté de carbone; ou bien celle-ci est provoquée par la dé-

composition pyrogénée du carbure. L'étude chimique des phénomènes de combustion des gaz pourra nous fournir des renseignements sur ce point.

D'après les travaux de Frankland, la pression exerce une influence marquée sur le pouvoir lumineux de flammes dans lesquelles il ne se développe aucune poussière solide. On obtient une flamme très lumineuse, fournissant un spectre continu, en faisant brûler de l'hydrogène pur dans de l'oxygène sous pression. Dans ce cas, le mélange d'hydrogène et d'oxygène se comporte à la manière d'une masse solide incandescente.

Au point de vue des réactions chimiques, on peut distinguer les deux cas généraux suivants :

1° Le gaz combustible ne fournit en brûlant qu'un seul produit, et l'on n'a à envisager que trois termes matériels : l'oxygène, le gaz combustible, le produit de la combustion.

Exemples. — Un mélange d'oxygène et d'hydrogène donnant comme produit unique de l'eau;

Un mélange d'oxygène et d'oxyde de carbone s'unissant pour former de l'acide carbonique.

2° Le gaz ou la vapeur combustibles donnent plusieurs composés oxygénés distincts, ainsi que des produits de leur propre décomposition pyrogénée; tels sont les carbures d'hydrogène, certains composés ternaires de carbone, d'hydrogène et d'oxygène (alcool, éther, etc.); l'hydrogène sulfuré, l'hydrogène phosphoré, l'hydrogène arsénié.

D'un autre côté, la flamme peut être produite en incorporant préalablement au gaz combustible une certaine quantité d'air ou d'oxygène, et en portant le mélange, en un de ses points, à une température suffisante pour provoquer la combinaison; celle-ci, une fois commencée, se propage généralement sous l'influence de la chaleur développée. On peut aussi enflammer, au contact de l'air ou de l'oxygène, le gaz s'échappant avec une vitesse déterminée par un orifice plus ou moins large, après l'avoir additionné ou non d'une certaine proportion d'air; ou bien, renversant le phénomène, faire arriver un jet d'oxygène dans une atmosphère de gaz combustible.

Dans l'un et l'autre de ces deux derniers cas, on voit se produire un cône lumineux, incandescent, ou plutôt un fuseau allongé composé de deux cônes inégaux, adossés par leurs bases et ayant leurs sommets, l'un dirigé en haut à la partie supérieure, l'autre en bas, correspondant à l'orifice de sortie; la forme de ce fuseau est due au mouvement de propulsion du gaz et à sa disparition progressive à mesure qu'on s'éloigne de l'orifice. L'apparence la plus régulière s'obtient lorsque la direction de sortie se confond avec *celle que tend également* à prendre le gaz

sous l'influence de sa force ascensionnelle; la flamme est alors verticale. Si la direction de sortie est horizontale, la position de la flamme sera une résultante entre la poussée verticale et la poussée horizontale; le cône se recourbe en parabole.

Analysons maintenant ces divers cas, en commençant par les plus simples.

Le gaz combustible et l'oxygène ne fournissent en s'unissant qu'un seul produit; la décomposition pyrogénée n'intervient pas dans le phénomène.

Premier cas. — Le gaz et l'oxygène sont préalablement mélangés dans les proportions de combinaison ou suivant d'autres rapports : le premier mélange étant introduit dans une éprouvette, on porte l'un de ses points à l'incandescence au moyen d'un corps en ignition, d'un fragment de platine spongieux, d'une étincelle électrique, ou d'un mince fil de platine ou de palladium rougi par le courant électrique. La combustion provoquée en un point se propage presque instantanément dans toute la masse, qui devient lumineuse. La température maximum que l'on atteint, limitée par la dissociation, reste inférieure à celle calculée d'après la chaleur de combustion; puis, à mesure que la température s'abaisse, la fraction des gaz restés libres diminue et finit par devenir nulle : de sorte que le résultat final est une transformation complète du mélange en composé. Si l'on ajoute au mélange initial précédent un gaz inerte, ou, ce qui revient au même, l'un de ses éléments en excès, on abaisse plus ou moins la température maximum au moment de l'inflammation, et par suite on diminue aussi la proportion des gaz restés libres, à l'instant où ce maximum est atteint.

Les lois de dissociation telles que les a établies M. Deville, et l'analyse thermométrique et chimique des diverses tranches d'une flamme de gaz tonnant, formé d'oxyde de carbone et d'oxygène, établissent que la proportion des gaz restés libres au moment du maximum de température diminue régulièrement avec lui; ce maximum lui-même change d'une manière continue d'une tranche à l'autre.

Les expériences de M. Bunsen sur la combustion de mélanges d'oxygène, d'hydrogène et d'azote tendaient, au contraire, à faire croire que la proportion des gaz combinés reste constante entre certaines limites de température, et varie par sauts brusques dès que l'on dépasse ces limites; mais l'incertitude des données numériques employées dans les calculs suffit, comme l'a montré M. Berthelot, pour expliquer ces changements brusques. Nous trouverons un peu plus loin d'autres circonstances qui ont pu intervenir dans les expériences de Bunsen et amener une discontinuité apparente dans la combustion.

Gay-Lussac et A. de Humboldt ont constaté, dans leur travail sur l'eudiométrie, que le même volume 100 d'hydrogène mélangé à des volumes d'oxygène croissant depuis 50 jusqu'à 900 volumes détone dans un eudiomètre sous l'influence d'*une* étincelle électrique, et donne lieu à une combustion complète. Pour un mélange de 100 volumes d'hydrogène et de 950 d'oxygène, la combustion devient partielle ; mais, chose remarquable, la proportion d'hydrogène brûlé saute brusquement de 100 pour 100 à 50 pour 100.

Voici, du reste, les nombres publiés :

Volume d'hydrogène.	Volume d'oxygène.	Volume du gaz disparu.
100	50 à 900	146
100	950	68
100	1000	55
100	1200	24
100	1400	14
100	1600	0

Ces résultats sont indépendants de tout calcul et de toute donnée étrangère et ne peuvent dériver d'une cause d'erreur analogue à celle qu'a signalée M. Berthelot. L'auteur de cet ouvrage a eu l'occasion d'en vérifier l'exactitude, au moins au point de vue des conséquences générales. Ils tendraient à confirmer les expériences de Bunsen et à établir une discontinuité dans l'acte de combinaison de deux gaz, dans certaines conditions. Cette discontinuité, bien réelle ici, n'est pas le résultat d'une inaptitude à la combustion du mélange de 100 volumes d'hydrogène et de 950 volumes d'oxygène ; elle est uniquement due à l'instantanéité de la cause qui provoque l'inflammation et aux difficultés qui s'opposent à la propagation de la combustion locale à travers la colonne gazeuse diluée. En effet, si l'on dirige dans le même gaz une série d'étincelles électriques, ou si l'on y maintient un fil rougi par le courant, l'union finit par être totale, et tout l'hydrogène est converti en eau, malgré sa grande dilution.

Voici ce que nous avons observé en étudiant le phénomènes de plus près :

Des mélanges de 100 volumes d'hydrogène avec 800, 850, 900 et 950 volumes d'oxygène se comportent à peu près de même ; ils ne détonent pas du tout, ou détonent avec combustion totale ou partielle, sous l'influence d'une seule étincelle éclatant à la partie supérieure du tube eudiométrique ; le résultat dépend de certaines conditions de longueur de la colonne gazeuse, des pressions auxquelles le gaz est soumis et du diamètre des tubes.

Lorsque la combustion est partielle, on constate que la dose d'hydrogène transformée en eau est dans un rapport simple avec celle du mé-

lange ; elle est égale aux trois quarts, à la moitié ou au quart de la quantité totale. Cet effet est provoqué par des nœuds partageant la colonne gazeuse en deux moitiés égales ou par quarts, et au delà desquels la propagation ne se fait pas. Le fait est facile à vérifier, la rosée produite par l'eau de synthèse ne se déposant que dans la partie du tube eudiométrique où la réaction s'est effectuée. Suivant les cas, la rosée qui accompagne la détonation occupe 1/4, 1/2, 3/4 ou la totalité de la hauteur du tube à partir du point d'éclatement de l'étincelle. La production de ces nœuds, capables d'enrayer la propagation, dénote un régime vibratoire spécial de la colonne gazeuse. Les expériences de M. Neyreneuf ont, en effet, prouvé que la détonation dans un tube d'un mélange dilué d'hydrogène et d'oxygène est accompagnée de vibrations révélées par des nœuds et par des centres de moindre et de plus forte chaleur. En enduisant d'une légère couche de paraffine l'intérieur d'un long tube, fermé par un bout, que l'on remplit de gaz hydrogène dilué avec de l'air, on voit se produire au moment de la combustion des anneaux réguliers et très serrés, correspondant aux sections où la paraffine a fondu ; ils sont séparés par des anneaux semblables dans lesquels la paraffine est restée intacte (fig. 51).

Fig. 51. — Anneaux de fusion dans l'expérience de M. Neyreneuf.

Nos expériences ont été exécutées avec des eudiomètres d'une longueur de 76 centimètres, portant à la partie supérieure deux fils de platine, dont les pointes sont écartées de 2 à 3 millimètres, et plongeant dans une cuve profonde à mercure, afin de pouvoir changer à volonté la pression ; enfin, pour obtenir l'occlusion du tube, l'extrémité inférieure de l'eudiomètre était soudée dans un anneau métallique à pas de vis, s'ajustant dans une pièce semblable à celle de l'*absorptiomètre* de Bunsen.

En modifiant pour une même pression la longueur de la colonne gazeuse, on constate tantôt que la combustion se propage dans toute la masse, tantôt qu'elle s'arrête aux trois quarts, à la moitié ou au quart, aussi longtemps que cette longueur n'a pas atteint une certaine limite maximum, passée laquelle la combustion ne se propage plus du tout. Les arrêts au quart, à la moitié, aux trois quarts, sont provoqués par des circonstances accessoires sur lesquelles nous ne nous étendrons pas. A chaque pression correspond une longueur limite spéciale de la colonne de gaz qu'on ne peut dépasser sans entraver complètement la propagation de la combustion. Si l'on prend comme abscisses les pressions, et comme ordonnées *correspondantes* les longueurs limites, la courbe *a b* qui joint les som-

mets des ordonnées s'éloigne d'abord de l'axe des x à mesure que la pression augmente, puis elle s'en rapproche de nouveau, après avoir passé par un maximum, qui correspond environ à la pression de 50 centim. de mercure, pour un mélange de 900 d'oxygène pour 100 d'hydrogène (fig. 52). Il résulte de là que, si l'on opère avec un eudiomètre de 76 centim., dans lequel on introduit des volumes croissants de gaz, ce qui fait varier simultanément la longueur de la colonne de gaz et la pression, la combustion se propagera pour toutes les colonnes qui seront plus petites que les ordonnées de la courbe précédente, pour la pression correspondante. On trouve que la ligne des longueurs effectives, qui est

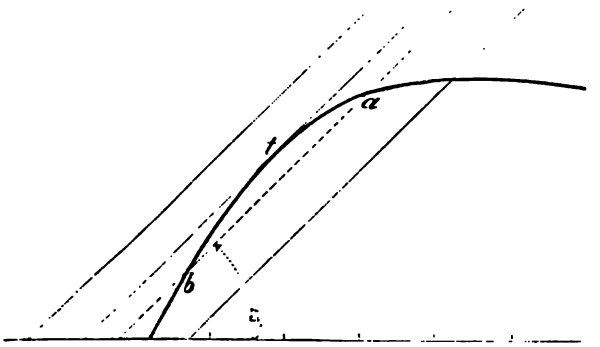


Fig. 52. — Courbe des limites de propagation de la combustion dans l'expérience de M. Schützenberger.

une droite inclinée à 45° sur l'axe des x, coupe la courbe en deux points a et b entre lesquels la combustion peut se propager, tandis qu'au-dessous et au-dessus l'étincelle reste sans effet appréciable. Si la longueur de l'eudiomètre dépasse 76 centim., les deux points singuliers entre lesquels doit s'arrêter le niveau inférieur du mercure pour qu'il y ait détonation du mélange, se rapprochent, le supérieur s'abaisse, l'inférieur se relève. L'allongement du tube n'a, en effet, d'autre résultat que d'éloigner la droite des longueurs effectives parallèlement à sa direction, tandis que la courbe des limites ne change pas de place; la première coupera donc la seconde plus près du maximum. Pour un tube convenablement allongé, il n'y aura plus qu'un seul contact t entre ces deux lignes, c'est-à-dire que pour ce tube il n'y aura plus qu'une seule dimension de la colonne gazeuse pour laquelle la combustion pourra se propager. Enfin, pour un tube plus grand encore, la ligne des longueurs effectives étant toujours située au-dessus de la courbe des limites, l'étincelle restera sans effet, à quelque position que vienne affleurer le niveau intérieur du mercure.

Toutes ces *conséquences se vérifient expérimentalement.*

La proportion du mélange entre certaines limites (800 à 950 d'oxygène pour 100 d'hydrogène), la température ambiante et le diamètre du tube eudiométrique n'exercent qu'une influence secondaire sur le phénomène, en déplaçant un peu les points singuliers. L'hydrogène est le seul gaz qui ait présenté ces alternatives assez remarquables. Elles se rapportent aux conditions de propagation de la combustion commencée localement plutôt qu'à la combustibilité réelle du gaz soumis à l'action continue d'une source de chaleur limitée en étendue; à ce point de vue, elles pourraient expliquer la discontinuité observée par Bunsen, dans ses expériences eudiométriques, avec des mélanges de gaz tonnant et d'azote. Il est possible qu'il se soit produit des nœuds qui ont arrêté la combustion à la moitié ou aux trois quarts de son chemin, et ont ainsi donné une allure anormale au phénomène dont il étudiait les lois (voyez *Dissociation*, expériences sur la température développée lors de l'explosion de mélanges d'hydrogène et d'oxygène, d'oxyde de carbone et d'oxygène, t. I, page 161).

Deuxième cas. — Au lieu d'enflammer le mélange de gaz dans un eudiomètre, on le fait sortir par un orifice et on en allume le jet. M. Deville a étudié avec soin la flamme du chalumeau à gaz tonnant, formé de 2 volumes d'oxyde de carbone et de 1 volume d'oxygène, tant au point de vue calorifique qu'à celui de la composition chimique. Les résultats obtenus s'accordent avec la théorie de la dissociation. On fait écouler par un orifice étroit de 5 millimètres carrés de section, sous une pression de 10 à 18 millimètres d'eau, un mélange intime d'oxyde de carbone et d'oxygène dans les proportions de combinaison. Le dard est une flamme tranquille, d'une couleur bleu intense à la base, incolore ou à peine jaunâtre à la partie supérieure. Elle a 70 à 100 millimètres de longueur dans ses parties les plus visibles.

Fig. 53. — Flamme de l'oxyde de carbone additionné d'oxygène, dans l'expérience de M. Deville.

Si on observe cette flamme avec attention, on voit (fig. 53) qu'elle est composée d'un double cône, l'un extérieur E et l'autre intérieur I, ayant tous deux pour base la section du chalumeau. La hauteur du cône intérieur I est de 10 millimètres environ; la combustion ne s'y effectue pas et, par conséquent, la température ne s'y élève pas beaucoup, parce que la vitesse de déplacement y est supérieure à celle de la propagation de la chaleur et de l'inflammation. Le cône extérieur E est formé par le gaz en combustion, c'est-à-dire par la flamme elle-même. Au moyen d'un fil de platine que l'on introduit dans l'axe de la flamme, à diverses hauteurs, on peut comparer les températures, en observant la vitesse avec laquelle il entre en fusion. On

ıinsi que le maximum de température se produit immédiatement
ıs du cône interne I; la température diminue à partir de là, au
mesure que l'on s'élève.

ıpositif suivant (fig. 54) permet de puiser et de recueillir les gaz
diverses parties de la flamme et de les maintenir à peu près dans
ils s'y trouvent réellement. Il est fondé sur le principe de l'aspi-
ıu gaz par un courant d'eau. On plonge dans la flamme que l'on
lyser un tube T en argent, à parois minces, de 1 centimètre en-
: diamètre, et percé d'un trou *u* de 2/10 de millimètre. Cet ori-

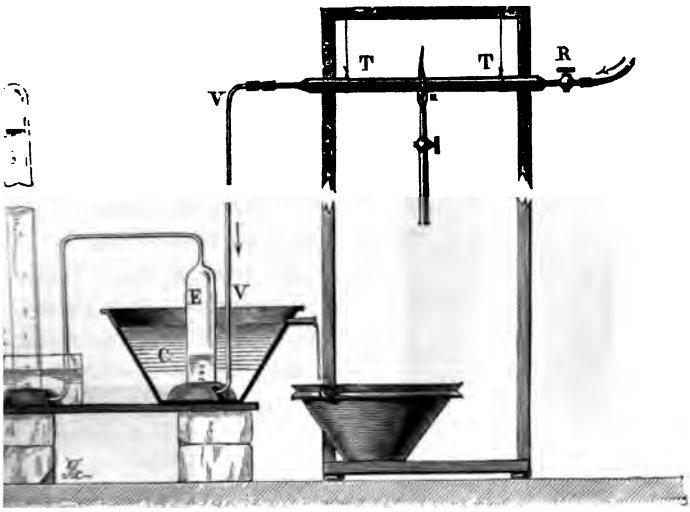


Fig. 54. — Expériences de M. Deville sur la flamme du gaz tonnant (CO + O).

t tourné en bas et placé dans l'axe de la flamme au point à exami-
Jn courant d'eau froide, commandé par un robinet R, traverse le
t s'échappe par un tube V en verre deux fois recourbé, long de
dans sa partie verticale, relié d'un côté au tube T et plongeant par
: dans une cuve à eau C. On donne au courant d'eau une vitesse
nte pour que sa chute dans le tube vertical puisse déterminer une
ion par l'orifice *u*. Le gaz est préservé de toute réaction
ure par le brusque refroidissement qu'il subit; il se rend sur la
: dans une éprouvette tubulée E qui le conduit dans une petite
: et dans un long tube D rempli de potasse caustique, pour absor-
ıcide carbonique. L'analyse du résidu permet de juger du degré
ıı moins complet de la combinaison.

7 millimètres au-dessus de l'orifice du chalumeau, le gaz recueilli
ıu'un mélange d'acide carbonique absorbable par la potasse et
ıtmosphérique, *avec 0,2 pour 100* d'oxyde de carbone.

A mesure que l'on descend dans la flamme, en se rapprochan sommet du cône interne, le rapport des gaz non combinés aux gaz binés va en croissant, et un peu au-dessus de ce sommet, là où la leur est la plus intense, les deux tiers au plus de l'oxyde de carbo de l'oxygène sont unis. Enfin, dans le cône intérieur lui-même, la binaison est nulle.

La simplicité du phénomène est un peu altérée si le gaz est di sous forme de jet analogue au précédent, dans un milieu composé ou d'oxygène, mais sans avoir été au préalable mélangé avec de l

Fig. — 55 — Flamme d'une bougie ordinaire.

C, cône obscur. — D, enveloppe bleu inférieure. — B, enveloppe externe chaude. — A, cône moyen lumineux.

Fig. 56. — Section horizonta de la flamme d'une bougie.

gène, comme cela arrive dans la flamme d'une bougie ordinaire (fi et 56). Nous avons à tenir compte de la manière dont s'effectue le lange du gaz combustible avec le gaz comburant. En voyant la fla s'élever tranquillement sous la forme d'un cône fusiforme vertica est porté à croire que le mélange se produit de dehors en dedan couches concentriques, parallèles aux parois du fuseau ; la richess oxygène irait en augmentant depuis la surface jusqu'à une cer limite, où elle serait nulle. Les choses ne se passent pas ainsi.

On peut étudier et voir la façon dont se produit l'appel de extérieur et son mélange avec le gaz en combustion, en employa *flamme d'un bec* Bunsen dont on a dévissé la cheminée et qui

bonne sous une pression moyenne, de manière à produire un fuseau de 5 centim. environ de hauteur, ou plus simplement en allumant le gaz à l'extrémité d'un tube effilé. Si l'on dispose (fig. 57), très près de cette flamme et parallèlement à sa direction, une seconde flamme beaucoup plus petite, obtenue avec du gaz de l'éclairage brûlant à l'extrémité d'un chalumeau Berzélius, on constate que près de l'extrémité inférieure du grand fuseau la petite flamme est aspirée dans la grande et s'allonge considérablement en prenant une direction inclinée; à mesure qu'on s'élève, l'aspiration devient de moins en moins marquée; enfin la direction de la petite flamme reste parallèle à celle de la grande. Ce dernier effet s'observe à peu près à la hauteur où le second cône du fuseau commence à se rétrécir en pointe; il est accompagné de vibrations rapides affectant le petit dard et concordant avec celles qui se remarquent dans la portion correspondante du grand. Il est évident que les molécules d'air doivent suivre une marche analogue, et que, par conséquent, dans les parties inférieures le mélange se fait non seulement par diffusion et par contact de deux couches gazeuses parallèles, mais encore par pénétration du gaz externe dans le cône suivant une direction oblique à son axe. On comprend ainsi comment Hilgart (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XCII, p. 129) a pu trouver une très forte proportion d'azote dans les diverses portions d'une flamme soumise à l'analyse immédiate.

Fig. 57. — Flamme de gaz avec lignes marquant le sens de l'appel d'air.

Il en résulte qu'avec un combustible simple, hydrogène ou oxyde de carbone, le maximum d'effet thermique se produira là où le mélange se rapprochera le plus des proportions de combinaison, et par conséquent en un point ou plutôt en une série de points situés à une certaine distance de l'orifice de sortie; en définitive, la constitution de la flamme sera peu différente de celle du cas précédent. On y trouvera également un cône central où la combustion est nulle, non seulement à cause de la vitesse de propagation du gaz, mais aussi par manque d'oxygène, et une gaine chaude où la température ira en variant de bas en haut.

Si, au lieu de faire sortir le gaz combustible dans l'oxygène, on renverse le phénomène en projetant l'oxygène par un orifice étroit dans une atmosphère de gaz combustible, on obtient une flamme conique semblable à la précédente et simulant la combustion de l'oxygène. Cette flamme est égale à la première renversée ou retournée comme un bonnet de coton. L'expérience du renversement se fait d'une manière très élégante. Une allonge (fig. 58) dont on coupe la douille près de la partie

évasée, pour la remplacer par un cylindre court en mica roulé fixée verticalement par un support, sa grosse tubulure tourné bas. Latéralement on a soudé à l'allonge un tube adducteur qui être mis en communication avec un générateur à hydrogène, à oxy

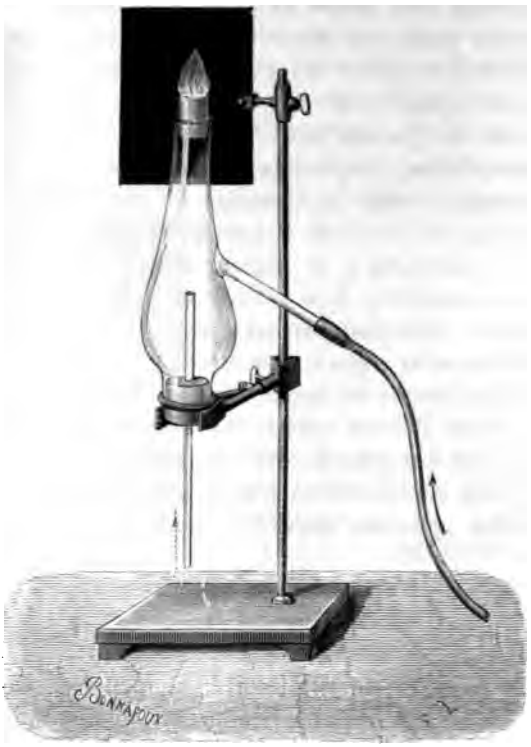


Fig. 58. — Appareil à renversement de la flamme.

carbone ou à gaz de l'éclairage. La tubulure inférieure est fermé un bouchon percé, dans lequel passe à frottement doux un tube o communiquant par le bas avec un gazomètre à oxygène ou à air.

Lorsque le gaz combustible remplit la capacité de l'allonge e chappe par l'orifice en mica, on l'allume pour produire une flamm térieure. En faisant alors sortir sous une faible pression l'air ou gène par le tube central, dont on a poussé l'extrémité supérieu contact avec la flamme, et en abaissant lentement ce tube, on pr dans l'intérieur de l'allonge une seconde flamme renversée.

Le gaz combustible est composé de deux ou de plusieurs élém susceptibles de s'unir à l'oxygène.

Les phénomènes sont beaucoup plus compliqués ; on doit tenir c

le l'inégale combustibilité des éléments et des lois du partage de l'oxygène entre eux, de la décomposition progressive que peut éprouver le gaz, enfin le l'influence secondaire des éléments combustibles sur les produits l'une première réaction. Nous n'envisagerons que le cas le plus intéressant, celui de la combustion d'un carbure d'hydrogène.

Les mélanges gazeux d'hydrogène carboné et d'oxygène ou d'air offrent également des limites de constitution au delà desquelles l'inflammation ne se propage plus d'un point à un autre. Avec excès d'oxygène, ces limites sont du même ordre qu'avec l'hydrogène, et même plus éloignées. Ainsi un mélange de 950 volumes d'oxygène pour 100 volumes de gaz des marais détone encore dans toutes les conditions. On n'observe pas, dans ce cas, les phénomènes décrits plus haut, et l'influence de la longueur de la colonne de gaz et de la pression ne se fait pas sentir.

En diminuant la dose d'oxygène, on atteint pour chaque carbure une seconde limite de non-propagation qui offre un certain intérêt. Ainsi un mélange à volumes égaux d'hydrogène protocarboné et d'oxygène détone facilement sous l'influence de l'étincelle électrique ou lorsqu'on allume le gaz à l'extrémité d'une éprouvette; mais pour une proportion un peu moindre d'oxygène, l'étincelle, même la plus forte, ne produit plus qu'un effet local; le mélange gazeux peut être allumé à l'extrémité d'une éprouvette ouverte à l'air: il brûlera comme le ferait un mélange de carbure et d'azote, sans que la combustion se propage à l'intérieur.

L'hydrogène bicarboné se comporte sous ce rapport comme le gaz des marais.

Pour l'hydrure d'éthyle, C^2H^6, la proportion limite est située dans les environs de 3 volumes d'oxygène pour 2 volumes de carbure; enfin avec l'acétylène, C^2H^2, elle se rapproche sensiblement de 1 volume d'oxygène pour 2 volumes de carbure.

D'après cela, la limite de propagation de la combustion locale correspond à une dose d'oxygène un peu inférieure à celle qui est nécessaire pour brûler la totalité de l'hydrogène du carbure. On a, en effet :

$$\underset{1\,\text{vol.}}{CH^4} + \underset{2\,\text{vol.}}{O^2}; \quad \underset{2\,\text{vol.}}{C^2H^4} + \underset{2\,\text{vol.}}{O^2}; \quad \underset{2\,\text{vol.}}{C^2H^6} + \underset{3\,\text{vol}}{O^3}; \quad \underset{2\,\text{vol.}}{C^2H^2} + \underset{1\,\text{vol.}}{O}.$$

Si cette loi est exacte, un mélange à volumes égaux d'acétylène et d'hydrure d'éthyle équivaudra à l'éthylène, et atteindra sa limite avec son propre volume d'oxygène; c'est ce que l'expérience vérifie.

Lorsqu'un mélange de carbure et d'oxygène est au-dessous de la limite de propagation, on *peut provoquer la réaction* soit au moyen d'une série

assez prolongée d'étincelles, soit par un fil de platine ou de palladi rougi par le courant. L'expérience a montré qu'avec une dose d'o gène supérieure à la limite la nature des produits de la combusti brusque, propagée à la suite d'une étincelle, est la même que si combustion était provoquée plus lentement par un fil modéréme rougi; on est donc en droit d'admettre qu'il en est de même dans to les cas. Or, voici ce que donne la détonation dans le voisinage de limite de propagation. Le phénomène est *approximativement* représen par les équations suivantes :

$$\begin{aligned}
\text{C}\text{H}^4 + \text{O}^2 &= \text{C}\text{O} + \text{H}^2\text{O} + \text{H}^2,\\
\text{C}^2\text{H}^4 + \text{O}^2 &= \text{C}^2\text{O}^2 + \text{H}^4,\\
\text{C}^2\text{H}^6 + \text{O}^3 &= \text{C}^2\text{O}^2 + \text{H}^2\text{O} + \text{H}^4,\\
\text{C}^2\text{H}^2 + \text{O} &= \text{C}\text{O} + \text{C} + \text{H}^2.
\end{aligned}$$

Il ne se sépare de carbone que dans le cas de l'acétylène. Au-dess de la limite, le phénomène suit une marche analogue : l'excès d'oxygè se répartit entre l'oxyde de carbone et l'hydrogène, d'après les lois partage entre deux combustibles, qui seront étudiées un peu plus loi et l'on voit apparaître de l'acide carbonique et une plus forte propo tion d'eau.

Tant que le volume d'oxygène est supérieur à celui qui est nécessair pour convertir tout le carbone en oxyde de carbone, il ne se dépose pa de charbon; celui-ci, au contraire, réagit sur la vapeur d'eau d'aprè l'équation $\text{C} + \text{H}^2\text{O} = \text{C}\text{O} + \text{H}^2$. Par exemple, dans la combustion de l'acétylène avec un peu plus de son volume d'oxygène, si, au lieu de gaz secs, on fait détoner un mélange humide, le dépôt de charbon peut ne plus apparaître dans un eudiomètre long, avec un gaz soumis à une faible pression. La mise en liberté du carbone est donc l'indice d'une quantité d'oxygène inférieure à celle qui est nécessaire pour former de l'oxyde de carbone, que cet oxygène soit fourni par la vapeur d'eau ou soit à l'état d'indépendance.

Les réactions pyrogénées sont manifestes dans les flammes produites par la combustion des matières organiques, solides ou liquides, telles que les corps gras, la cire, etc. Avant de subir la combustion, la substance volatilisée dans la partie obscure centrale subit une série de transformations et de décompositions qui la ramènent à l'état de gaz carburés de composition plus simple. L'expérience de Faraday, qui consiste à plonger dans la flamme d'une bougie le bout d'un tube de verre mince courbé deux angles droits, démontre le fait expérimentalement. Si l'orifice du tube est à quelques millimètres de la mèche, on voit tomber dans la fiole un courant de fumées très denses, blanches et inflammables. Les fumées sont, au contraire, noires, mêlées de charbon et non inflamma

es, lorsque l'orifice du tube coïncide avec la partie éclairante (fig. 59).

Fig. 59. — Expérience de Faraday.

M. Salet a donné au tube chaud-froid une forme ingénieuse qui permet de recueillir les produits volatils et condensables contenus dans une

Fig. 60. — Appareil de M. Salet.

flamme (fig. 60). On y plonge un très mince tube creux en platine, roulé en serpentin et offrant *une courbure* à la partie inférieure qui fait

saillie en dehors. Les liquides condensés le long des spires du serpentin, dans lequel circule de l'eau froide sous une pression convenable, viennent s'accumuler à la partie inférieure de la boucle, sous la forme de gouttes qui tombent dans un verre à pied placé au-dessous. On peut ainsi facilement reconnaître, dans la flamme du gaz brûlant avec de l'air, la présence d'eau oxygénée, d'acides azoteux et azotique, ainsi que d'une substance brunissant sous l'influence des alcalis.

La flamme bleue d'un bec Bunsen (fig. 61) alimenté par du gaz ordinaire, mélangé d'une proportion suffisante d'air, se compose d'un cône interne de projection I où la combustion n'a pas lieu, d'une enveloppe bleue R^2O^2 où la combustion fournit de l'hydrogène libre, de l'oxyde de carbone et de la vapeur d'eau, et enfin d'une deuxième enveloppe externe F C où l'oxygène domine et où s'achèvent la combustion de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone et la transformation de ce dernier en acide carbonique. L'enveloppe moyenne bleue offre, d'une manière très marquée, à l'examen spectral, les raies caractéristiques de l'oxyde de carbone.

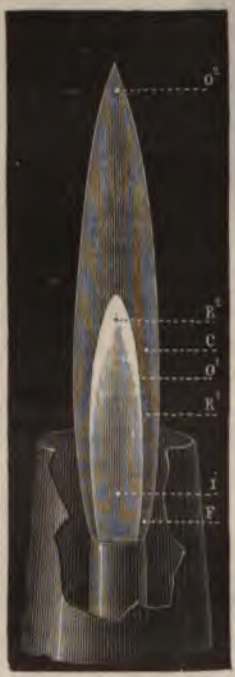


Fig. 61. — Bec Bunsen brûlant du gaz mélangé à de l'air.

En diminuant progressivement la quantité d'air qui pénètre dans la cheminée et qui se mêle au gaz, la proportion de charbon mise en liberté dans le cône moyen augmente, et les raies de l'oxyde de carbone deviennent moins apparentes.

Envisageons le cas d'un jet de gaz non mélangé d'air, brûlant sous une pression moyenne à l'extrémité d'un tube métallique, offrant un orifice de sortie de 1,5 à 2 millimètres; nous aurons une flamme verticale de 10 à 15 centimètres, qui peut être prise comme type des flammes de cet ordre. Il est facile de se convaincre qu'elle est formée d'un fuseau central terminé en pointe en haut et en bas, et d'un manteau externe qui part de la base de la flamme pour s'élever jusqu'à environ la moitié ou les deux tiers de sa hauteur, là où le cône commence à se rétrécir. Un procédé commode pour rendre apparente cette couche généralement peu visible, excepté à la base où elle est bleue, consiste à introduire à sa partie inférieure un fil de platine chargé d'un sel de lithine. L'enveloppe tout entière se colore en rouge cramoisi, tandis que le fuseau central ne se modifie pas visiblement; la lithine peut être remplacée par

yde de thallium ou par du chlorure de sodium; mais le phénomène ılors moins net.

e revêtement externe est le siège de combustions plus ou moins plètes; dans tous les cas l'oxygène y domine assez pour ne pas perre la séparation du carbone. C'est à la base que ces combustions poussées le moins loin; aussi offre-t-elle la couleur bleue de la me chaude d'un bec Bunsen, et peut-on y observer les raies de yde de carbone; un peu plus loin, l'air, qui se précipite obliquement ıas en haut, transforme tout l'hydrogène en eau et l'oxyde de care en acide carbonique; la température s'élève davantage. Vers la tié ou les deux tiers de la hauteur, cette enveloppe s'amincit telent qu'elle cesse d'être visible même avec l'artifice d'un sel de lie; ceci n'est vrai que pour une flamme assez haute; si on diminue ı la pression pour n'avoir qu'un fuseau de 2 à 3 centimètres de gueur, la couche oxydante des combustions complètes la recouvre tout, même à la partie supérieure.

Le fuseau interne se compose de deux portions distinctes. En bas, il l tout à fait obscur, et cette portion non lumineuse est directement en ntact avec l'enveloppe bleue externe; à mesure qu'on s'élève, le cône ıscur se rétrécit et se trouve séparé de l'enveloppe oxydante par un ıneau lumineux riche en charbon divisé; l'épaisseur de cet anneau, 'abord très faible, va en augmentant de bas en haut, à mesure que la ıction du cône obscur diminue; enfin la flamme n'est plus constituée ıe par la partie lumineuse qui en occupe tout l'espace et qui n'est ıourée que d'une zone oxydante imperceptible.

On rend la partie éclairante de la flamme très visible, et on la débarıse de tous les accessoires qui l'accompagnent, en observant celle-ci ıec un verre rouge foncé. Elle offre alors bien réellement l'apparence l'un cône vertical dans lequel pénètrerait comme un coin le cône obscur.

Le tableau suivant donne la composition du gaz puisé à diverses hauıurs dans la flamme d'une bougie en cire, depuis 10 millimètres auıssus de la mèche jusqu'à 3 millimètres au-dessous, déduction faite ıı l'azote, dont la proportion dans le gaz total varie de 76,6 à 63,61 ıur 100.

Hauteur au-dessus de la mèche.	Acide carbonique.	Oxyde de carbone.	Hydrogène bicarboné.	Hydrogène protocarboné.	Hydrogène.
10 millim.	50,014	22,084	15,834	3,638	8,430
8	44,002	22,006	19,805	3,382	10,805
6	37,700	18,541	28,386	4,678	10,695
4	27,868	16,332	39,872	8,175	7,755
2	28,038	15,640	41,428	7,289	7,605
0	28,858	15,647	41,069	6,671	7,755
3	29,625	15,656	39,275	8,478	6,968

Le mélange *intime qui se fait obliquement* de bas en haut entre les

produits de la combustion de la couche externe et le gaz combustible interne, ne permet pas de tirer de conclusions bien décisives de ces sortes d'expériences ; nous ne reproduirons donc pas les résultats obtenus par Landolt avec le gaz (*Ann. de Pogg.*, t. XCIX, p. 389).

Lois du partage de l'oxygène entre deux combustibles gazeux. — Bunsen avait tiré d'un certain nombre d'expériences eudiométriques, faites avec des proportions variables d'oxygène, d'oxyde de carbone et d'hydrogène, la conclusion remarquable que le gaz comburant se partage entre les deux combustibles suivant un rapport de volume simple. Si l'on fait varier la proportion de l'un des combustibles, en maintenant fixe le rapport de l'oxygène au second, le partage continue à s'effectuer d'après la même loi jusqu'à une certaine limite, au delà de laquelle il saute brusquement à une autre valeur également simple, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3.

Les recherches plus étendues de Hortsmann ont montré que ces changements brusques dans les rapports de partage sont la conséquence d'une illusion due au petit nombre d'expériences sur lesquelles cette loi était basée.

En mélangeant de l'oxyde de carbone avec des doses croissantes de gaz de la pile, le rapport entre la vapeur d'eau et l'acide carbonique formés par la détonation croît d'une manière continue. Ainsi le rapport entre l'hydrogène et l'oxyde de carbone passant de $\frac{0,25}{1}$ à $\frac{2,33}{1}$, celui de l'eau à l'acide carbonique varie, sans que l'on observe de modifications brusques, en allant de $\frac{0,8}{1}$ à $\frac{4,5}{1}$ [1].

De même, si l'on ajoute des quantités croissantes d'oxygène à un mélange constant d'hydrogène et d'oxyde de carbone, la combustion produit de l'eau et de l'acide carbonique en proportions qui varient d'une manière continue sans sauts brusques.

La loi de partage peut s'énoncer comme il suit :

Le rapport de la vapeur d'eau à l'acide carbonique produits est égal au rapport de l'hydrogène à l'oxyde de carbone non brûlés, multiplié par un coefficient d'affinité qui est indépendant des proportions relatives des deux combustibles, mais qui se modifie avec la quantité d'oxygène ajoutée au mélange.

En appelant m la quantité d'eau fournie, n la quantité d'acide carbonique, p et q les quantités d'hydrogène et d'oxyde de carbone restantes, on trouve : $\frac{m}{n} = a \times \frac{p}{q}$, a variant de 4,0 à 6,4, suivant la dose relative d'oxygène.

1. Dans ces mélanges l'oxygène et l'hydrogène sont toujours en proportion de combinaison.

Il y a donc toujours proportionnellement plus d'hydrogène que d'oxyde de carbone brûlé.

Ces lois s'appliqueront sans doute à d'autres combustibles mélangés, avec des coefficients spéciaux à chaque cas.

Combustion lente. — Il est intéressant d'étudier ce phénomène, surtout au point de vue des conditions qui le déterminent et des circonstances qui l'accompagnent, puisqu'il joue un grand rôle dans l'économie terrestre et en biologie. Un petit nombre de corps réagissent à froid sur l'oxygène ou sur l'air pur. Parmi les éléments, nous n'avons à citer que le potassium et le phosphore ; encore ce dernier ne s'oxyde-t-il que parce qu'il transforme préalablement l'oxygène en ozone. Dans ce cas, l'oxydation reste superficielle, l'acide phosphoreux anhydre préservant comme un vernis le reste du corps. L'oxygène humide ou en présence de l'eau est plus actif : un certain nombre de métaux s'unissent à lui, en formant des oxydes hydratés ; la présence d'un acide faible, tel que l'acide carbonique, favorise singulièrement le phénomène.

Une fois que le fer est recouvert en un point d'une couche d'oxyde, la rouille se développe beaucoup plus vite ; mais ce n'est plus uniquement aux dépens de l'oxygène de l'air : le faible couple résultant du contact du fer et de l'oxyde suffit pour décomposer l'eau ; l'oxygène se porte sur le fer et l'hydrogène se dégage ; une fraction de cet hydrogène réduisant l'acide nitrique ou l'acide nitreux qui peuvent se trouver en présence, donne lieu à l'apparition de l'ammoniaque, constatée assez généralement dans ces circonstances.

L'expérience suivante prouve qu'une influence électrique, même très faible, peut donner lieu à la décomposition de l'eau. On plonge dans de l'eau pure des copeaux de zinc recouverts de cuivre spongieux précipité ; de l'hydrogène se dégage d'une manière continue, tandis qu'il se forme de l'hydrate d'oxyde de zinc.

Une raison analogue rend compte de la rapide usure et de la perforation des ustensiles en ferblanc au contact de l'eau, lorsque la couche d'étain est enlevée en certains points.

En renversant le sens du courant, en mettant le métal oxydable en contact avec un autre métal plus altérable que lui, l'effet de la décomposition électrique de l'eau se portera uniquement sur le second, et le premier sera préservé, même s'il n'est couvert que par places. Davy a utilisé cette méthode pour éviter la rapide corrosion de la doublure en cuivre des navires ; le but est atteint par l'application de lames de zinc convenablement espacées. La tôle et le fer, recouverts d'une couche de zinc, se conservent aussi très bien.

La perméabilité de l'oxyde de fer ne s'oppose pas à la continuité du phénomène d'oxydation sous la double influence de l'oxygène libre et

de l'eau décomposée galvaniquement; il en résulte que le métal finit par se convertir entièrement en rouille au bout d'un temps suffisamment long. Pour d'autres métaux, tels que le zinc ou le plomb, l'oxydation est aussi marquée au début; mais les surfaces sous-jacentes sont assez vite préservées par la couche d'oxyde, qui fonctionne à la manière d'une réserve.

Dans un grand nombre de cas d'oxydations lentes, opérées par l'oxygène dissous ou humide, on constate qu'au début l'oxygène se partage en deux moitiés égales, dont l'une se porte sur le corps oxydable et dont l'autre reste sous la forme de bioxyde d'hydrogène. L'eau oxygénée réagit à son tour, mais très lentement. Ces deux phénomènes se succèdent souvent assez rapidement pour qu'il soit difficile de les observer isolément; dans d'autres cas ils se laissent séparer très nettement. Ajoutons, par exemple, à de l'eau aérée un excès d'une solution étendue d'hydrosulfite de soude, en opérant à froid; la moitié seulement de l'oxygène dissous se portera sur le réducteur au premier moment, pour le convertir en bisulfite; l'autre moitié restera quelque temps dissimulée, à l'état d'eau oxygénée qui ne se détruira que peu à peu. Schœnbein a constaté un fait analogue dans l'oxydation du plomb par l'oxygène dissous.

Voici encore d'autres particularités qui méritent d'être citées. Le phosphore est sans action sur l'oxygène humide à la pression ordinaire; il ne commence à devenir lumineux qu'autant qu'on raréfie le gaz à un degré convenable ou qu'on l'étend d'un autre gaz inerte, tel que l'azote. Des bâtons de phosphore plongés dans de l'eau aérée restent presque sans action dans l'obscurité et absorbent très rapidement la moitié de l'oxygène disponible sous l'influence de la lumière; la seconde moitié finit aussi par être enlevée, mais beaucoup moins vite.

La présence de certains corps, tels que la fibrine, les globules de levûre, la matière colorante du sang, le platine spongieux, s'opposent à ce partage préalable de l'oxygène mis en présence d'un réducteur, et en rendent immédiatement la totalité disponible.

Les cellules vivantes qui constituent les éléments morphologiques des êtres organisés sont de véritables appareils respiratoires à oxydations lentes. Mettons des cellules de levûre de bière dans un milieu aqueux tenant en dissolution de l'oxygène; le gaz sera très promptement utilisé par la levûre et converti en acide carbonique. Cette faculté des organismes élémentaires de provoquer l'oxydation des matériaux qu'ils renferment est intimement liée à leur vitalité; elle croît, elle diminue et s'annule avec elle. Les oxydations lentes, grâce auxquelles disparaissent peu à peu de la surface de la terre les détritus organiques, sont dues à l'intervention de myriades d'êtres microscopiques qui se nourrissent aux dépens de ces résidus et les brûlent avec le concours de l'oxygène de l'air. Nous reviendrons ailleurs sur ces phénomènes intéressants qui

rattachent aux fermentations. Ils ne sont pas accompagnés du partage alable de l'oxygène.

II. *Ozone.* — L'ozone [θ^3] possède un pouvoir oxydant bien plus rqué que l'oxygène; il s'unit à froid à un grand nombre de corps sur quels l'oxygène n'a qu'une action faible ou nulle.

Généralement, les corps sont amenés par lui à leur degré supérieur xydation. Ainsi le protoxyde de thallium se change en peroxyde nu.

Suivant la nature des corps sur lesquels il porte son activité, l'ozone cède qu'un tiers de sa masse ou se fixe en totalité.

Avec le mercure, le volume de l'oxygène ozonisé ne se modifie pas, n que l'ozone disparaisse, car on a θ^3 (2 vol.) = θ^2 (2 vol.) + θ sorbé à l'état solide). Avec le protochlorure d'étain, au contraire, bsorption est totale et le volume diminue.

Voici les principales réactions oxydantes opérées à froid :

L'iode sec est changé en acides iodeux, iodique et periodique.

L'argent humide se couvre d'une couche de peroxyde d'argent.

Les sulfures métalliques se changent en sulfates.

Le ferrocyanure de potassium (cyanure jaune) est converti en cyanure nge.

Les sulfates ferreux et manganeux brunissent en donnant des roxydes.

L'iodure de potassium est transformé en hydrate de potasse et en iode bre, à moins qu'on ne fasse réagir un excès d'ozone.

Les acides arsénieux et sulfureux passent sous son influence à l'état d'acides arsénique et sulfurique.

Enfin une foule de matières organiques, et notamment le caoutchouc, sont promptement brûlées par cet agent énergique.

Chaleur de formation des composés oxygénés des métalloïdes.

Le tableau suivant donne la chaleur de formation des divers composés binaires, oxygénés et anhydres des métalloïdes, pour une molécule, d'après les déterminations les plus récentes de MM. Berthelot et Thomsen.

Les chaleurs de formation des hydrates d'oxydes trouveront leur place dans l'étude particulière de chaque groupe de composés.

NOMS	ÉTAT ET PROPORTION DES ÉLÉMENTS CONSTITUTIFS	ÉTAT DU COMPOSÉ	CHA DE FO PR CHE RE
Eau.	Hydrogène + oxygène gaz., H^2O.	Gazeux.	+
—	— — —	Liquide.	+
—	— — —	Solide.	+
— oxygénée	Eau liquide + oxyg. gaz., $H^2O.O$.	Liquide.	—
Ozone.	Oxygène + oxygène gaz , $O.O.O$.	Gazeux.	—
Acide sulfureux. . . .	Soufre solide + oxyg. gaz., $S.O^2$.	—	+
— sulfurique. . . .	Acide sulf. gaz. + oxyg. g., $SO^2.O$.	Liquide.	+
— — . . .	Soufre solide + oxyg. gaz., $S.O^3$.	Solide.	+ 1
— sélénieux. . . .	Sélénium sol. + oxyg. gaz., $Se.O^2$.	— et crist.	+
Protoxyde d'azote. . .	Azote + oxygène gazeux, $Az^2.O$.	Gazeux	—
Bioxyde d'azote . . .	— — — $Az.O$.	—	—
— — . . .	— — — $Az^2.O^2$.	—	—
Acide azoteux	— — — $Az^2.O^3$.	—	—
— hypoazotique . .	— — — $Az^2.O^4$.	—	—
— azotique anhydre.	— — — $Az^2.O^5$.	—	—
— phosphoriq. anh.	Phosp. sol. ord. + oxyg. g., $Ph^2.O^5$.	Solide.	+ 3
— arsénieux anhyd.	Arsenic solide + oxyg. gaz., $As^2.O^3$.	—	+ 1
— arsénique anhyd.	— — $As^2.O^5$.	—	+ 2
— hypochloreux anh.	Chlore gazeux + oxyg. gaz., $Cl^2.O$.	Gazeux.	—
— iodique anhydre.	Iode solide + oxygène gaz., $I^2.O^5$.	Solide.	+
— borique anhydre	Bore sol. am. + oxyg. gaz., $Bo^2.O^3$.	—	+ 3
Oxyde de carbone. . .	Carbone sol. am. + oxyg. gaz., $C.O$.	Gazeux.	+
— — . . .	— sol. adam. + — —	—	+
Acide carbonique. . .	Oxyde de carb. g. + oxyg. g., $CO.O$.	—	+
— — . .	Carbone sol. am. + — $CO.O^2$.	—	+

Applications de la combustion.

Les combustions vives, accompagnées de dégagements de cha de lumière, trouvent de nombreuses applications comme moy chauffage et d'éclairage artificiels. Nous décrirons quelques-uns de cipaux appareils destinés à utiliser le plus avantageusement, d opérations chimiques, les combustibles dont nous disposons.

1° *Chauffage.* — Dans les laboratoires, les vases dans lesquels tuent les réactions qui exigent des températures plus ou moins se chauffent tantôt avec des combustibles solides, tantôt par l'in diaire de flammes, c'est-à-dire de produits gazeux ou volatils. Le bustibles solides le plus souvent employés sont le charbon de b coke et le charbon des cornues à gaz. Le bois et la houille d trop de fumée et une flamme irrégulière pouvant provoquer la r des récipients.

Avec le charbon de bois, dont la combustion est relativement on emploie des fourneaux à grilles cylindriques ou allongées, s que l'on a à chauffer des ballons, des capsules, des creusets

bes, et l'on active ou non la combustion par des dômes à réverbères unis de cheminées d'appel. Les figures 62 65, celles du tome I, page 402 (fig. 197), ge 407 (fig. 201), page 342 (fig. 173), ge 569 (fig. 258), donnent une idée appareils de ce genre. La figure 227, me I, page 468, montre une grille allon-e à charbon et en tôle, destinée au chauf-ge des tubes.

Les charbons de bois doivent être de nne qualité, exempts de fumerons.

Les fourneaux à réverbère de laboratoire uvent aussi se chauffer au coke mélangé à début avec du charbon de bois; mais rs la cheminée est indispensable et le rage doit être maintenu au maximum. On gmente l'effet en insufflant de l'air au yen d'un soufflet de forge ou d'une trompe à compression. Dans ce cas, le charbon de nne remplace avantageusement le coke, et on atteint facilement la température du ramollissement de la porcelaine.

Fig. 62. — Fourneau à charbon.

Lorsqu'un creuset doit être soumis à une chaleur intense et soutenue

Fig. 63. — Fourneau à réverbère à charbon pour le chauffage d'un tube.

sion du fer, du chrome, *du nickel), il est nécessaire* de disposer d'un rneau *à vent communiquant avec une cheminée* à tirage intense

(fig. 64). Le fourneau est vertical, cylindrique ou à section c
plus ou moins profond, suivant les dimensions des creusets. Son
tement intérieur est formé de briques réfractaires bien assemblé
d'une pièce cylindrique ouverte aux deux bouts, en terre réfrac
offrant à la partie supérieure un orifice latéral rectangulaire p
passage des produits de la combustion. La grille est composée d

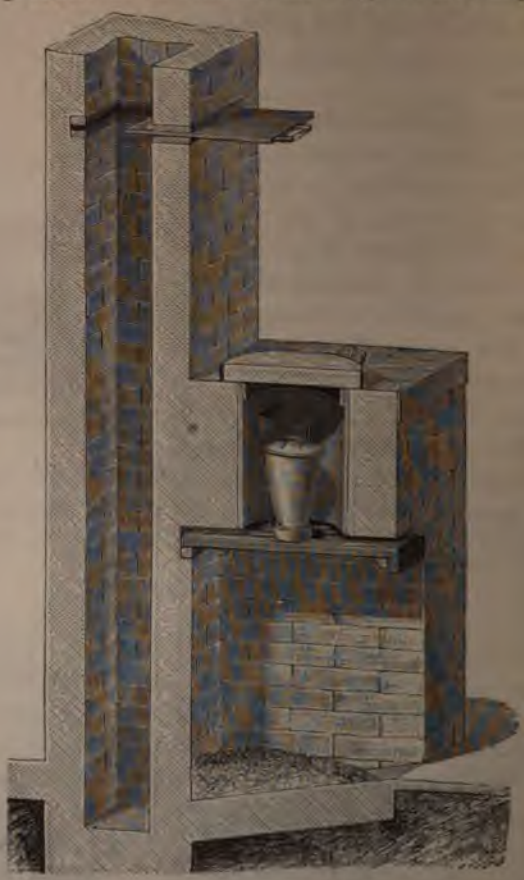


Fig. 64. — Fourneau à vent de laboratoire.

reaux mobiles en fer, à section carrée, séparés les uns des autres
revêtement intérieur par des espaces libres de 2 à 3 centimèt
reposant sur des barres en fer transversales et encastrées dans l
çonnerie du four, au-dessus du cendrier, qui est ouvert antérieure
On peut ainsi faire tomber le feu dans le cendrier en tirant les bar
horizontalement d'arrière en avant. Le haut du fourneau comm
par un rampant horizontal, muni d'un registre, avec une cheminée

e 20 à 25 mètres de hauteur et d'une section proportionnée à ortance du fourneau. Celui-ci est clos supérieurement au moyen plaque en terre réfractaire horizontale, reposant par ses bords sur

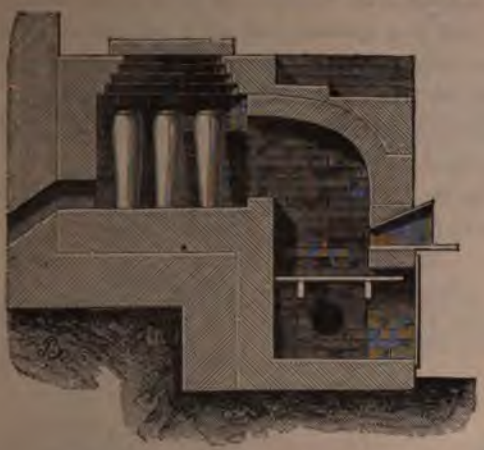


Fig. 65. — Fourneau de fusion à réverbère.

onnerie etfacile à enlever par glissement. La forme et les dispo accessoires sont modifiées d'une foule de manières, suivant les ces du service auquel on destine le fourneau.

igure 65 représente la coupe d'un fourneau à réverbère pour on de l'acier.

s avons décrit au tome I, page 589, figure 263, un appareil qui

Fig. 66. — Appareil de M. Deville pour la fusion des métaux réfractaires.

les escarbilles de charbon et permet d'atteindre et même de dé- le point de fusion du *platine, avec le* concours d'une soufflerie puissante *(fig. 66)*.

L'alcool et l'esprit de bois, dont la flamme bleuâtre n'est pas fuligineuse, étaient d'un usage très général dans les laboratoires avant l'introduction du gaz. Les appareils à mèches simples ou à mèches annulaires, avec double courant d'air (lampes de Berzélius), contruits pour utiliser ces produits, sont trop connus pour qu'il soit nécessaire d'insister davantage. Dans les lampes à double courant, on dispose au-dessus de la mèche une cheminée en tôle ou cylindre d'un diamètre plus grand, afin de donner à la flamme verticale une fixité convenable, tout en activant le tirage et en augmentant la température.

Sous le nom de *lampe-forge*, M. Deville décrit (*Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. XLVI, p. 184) un brûleur spécial à essence de

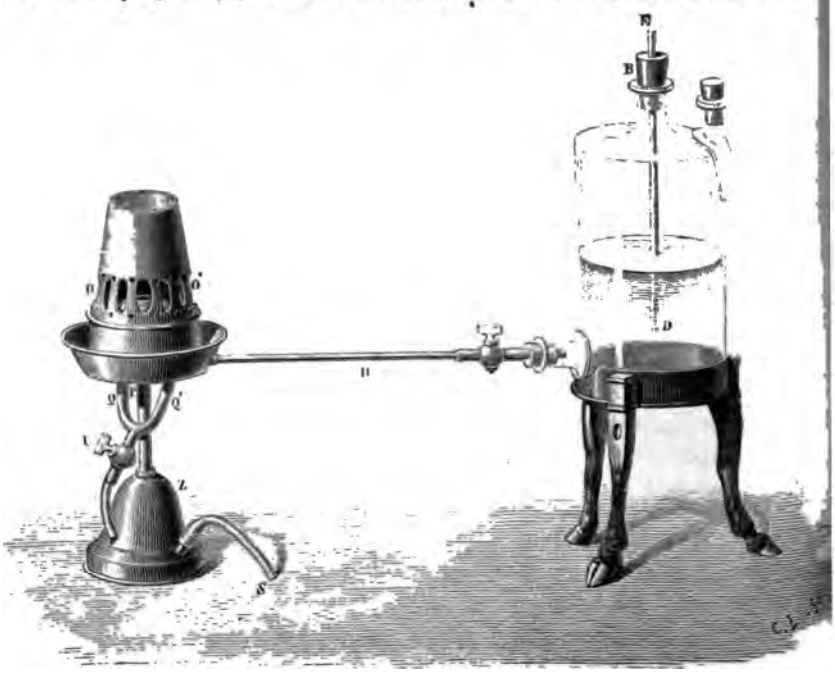


Fig. 67. — Lampe-forge Deville.

térébenthine, destiné à la production de hautes températures et pouvant servir dans toutes les expériences qui se font dans des creusets en platine de petites dimensions. L'appareil (fig. 67 et 68) se compose de trois pièces principales : un flacon de Mariotte DBE à niveau constant, contenant de l'essence de térébenthine, communique par une tubulure inférieure et latérale, et par l'intermédiaire d'un tube horizontal H muni d'un robinet, avec la lampe proprement dite POO'. La description détaillée du dispositif de cette lampe et de la manière de s'en servir serait

trop longue pour trouver place ici ; nous nous contenterons de dire qu'en principe la flamme s'obtient en soufflant de l'air, au moyen du tube SUQQ', à la surface de l'essence portée à 100°. Les vapeurs et les gouttelettes entraînées sortent par des orifices percés en cercle dans la paroi supérieure du tambour lampe, et sont enflammées ; enfin un chalumeau à air central P détermine une combustion très active de l'essence. Pour les détails, nous renvoyons le lecteur au mémoire original.

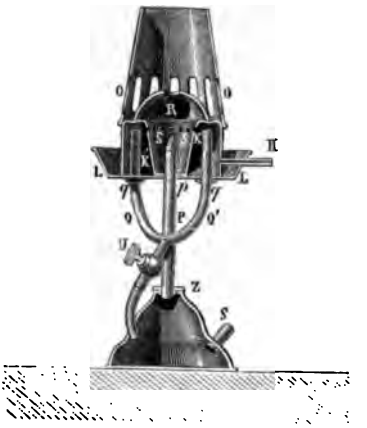


Fig. 68. — Détail de la lampe-forge Deville.

Les huiles grasses et en général les corps gras sont rarement employés comme combustibles de laboratoire. A défaut de gaz, on fait usage d'huile pour les lampes à émailleur. La petite lampe à chalumeau de Berzélius, à mèche aplatie, est alimentée par de l'huile. Pour les essais au chalumeau, on peut aussi se servir de bougies stéariques.

On doit à M. Deville des appareils très simples, destinés au chauffage des fourneaux à moufles, des fourneaux à vent, etc., par l'huile lourde de pétrole. Celle-ci est renfermée dans un réservoir cylindrique en tôle, fixé à une certaine hauteur ; elle arrive par un tuyau en plomb dans le tube distributeur horizontal, qui la débite, par de petits tubes commandés chacun par un robinet, le long des barreaux d'une grille presque verticale, à l'intérieur de laquelle s'opère la combustion.

Le gaz de l'éclairage, lorsqu'on en dispose à toute heure, est d'un usage très commode dans les laboratoires, pour les moyennes et même pour les hautes températures ; il peut difficilement être remplacé dans le chauffage des bains d'huile ou des étuves, chauffage qui doit être continu et régulier.

On trouve maintenant chez les constructeurs spécialistes des appareils variés, se prêtant à tous les genres d'expériences réclamés par la science et servant au chauffage des capsules, des fioles, des ballons, des tubes en verre ou en porcelaine, des moufles, des creusets.

Nous ne parlerons pas en détail des nombreux appareils imaginés pour brûler le gaz, en vue de telle ou telle opération ; un séjour de quelques heures dans un laboratoire de chimie en apprendra plus que les descriptions les plus minutieuses. En général, dans tous les brûleurs à gaz, quels que soient leur *assemblage*, leur forme et les dispositions

[illegible] nécessaires destinées à l'utilisation la plus pratique de la chaleur, on mélange le gaz avant sa sortie, avec une proportion convenable d'air, afin d'obtenir une combustion complète du carbone, ce qui augmente la chaleur et évite [illegible] le noir de fumée au pourtour des vases. Les [illegible] simples ou assemblés, les fourneaux à couronne, le fourneau [illegible] pour les creusets, les fourneaux à tubes, à moufles, les [illegible] d'analyse organique, l'appareil Schlœsing et celui de Forquignon qui fonctionnent avec de l'air comprimé, les étuves à air, sont les appareils dont l'usage est le plus fréquent : nous en donnerons une idée succincte.

L'emploi du gaz permet de régulariser parfaitement la température pendant une durée indéfinie, malgré les variations de pression dans les conduites [illegible]. A cet effet, de placer sur le trajet du gaz, immédiatement avant le brûleur, un dispositif spécial ou régulateur qui fonctionne automatiquement, en fermant plus ou moins l'orifice de sortie, suivant que la pression et la température résultante augmentent ou diminuent. On en connaît de plusieurs espèces et fondés sur divers principes : régulateurs de M. [illegible], de M. Schlœsing, de MM. Friedel et [illegible], de M. Mc[illegible], régulateur Giroud, etc.

Le bec Bunsen simple, plus ou moins grand, plus ou moins modifié dans sa forme primitive, constitue la base de la plupart des appareils à gaz. Employé seul, avec des supports appropriés, il remplace avantageusement une lampe à alcool et se prête à une foule d'expériences. Il se compose d'un tube horizontal communiquant avec le robinet à gaz et se recourbant verticalement, pour se terminer à un centimètre environ du sommet par une partie conique, percée d'un orifice étroit pour l'échappement du gaz. Le jet allumé à l'extrémité de cette pièce offre l'apparence et la forme de la flamme d'une bougie, si le robinet est faiblement ouvert : dans le cas contraire, l'aspect général ne change pas, mais la flamme s'allonge beaucoup et peut s'élever à 10 ou 15 centimètres de hauteur. Les choses se passent tout autrement si l'on coiffe le bec d'écoulement d'une cheminée ou cylindre de 10 à 12 centimètres, vissée à la partie inférieure sur le support de la lampe et largement ouverte en haut. Cette cheminée est percée à sa partie inférieure latérale, un peu au-dessus de l'orifice du bec, d'une ouverture circulaire d'environ 6 à 8 millimètres de diamètre. Le gaz en s'élevant se mélange ainsi à une quantité d'air suffisante pour produire une combustion complète, sans dépôt de charbon dans l'intérieur du cône lumineux, lorsqu'on l'enflamme à l'extrémité de la cheminée. Une virole cylindrique pouvant tourner sur la cheminée et munie d'une ouverture semblable, de même diamètre, permet d'augmenter ou de diminuer à volonté l'accès de l'air et de le proportionner à la quantité de gaz brûlée. En fer-

complètement l'arrivée de l'air, on obtient une flamme éclairante. ıe le gaz est débité en trop petite quantité et que l'accès de l'air ıp abondant, on voit quelquefois la combustion se propager dans ieur de la cheminée et se continuer à l'orifice interne. Le cylindre uffe alors notablement. Cet effet doit être évité. Si l'on veut faire

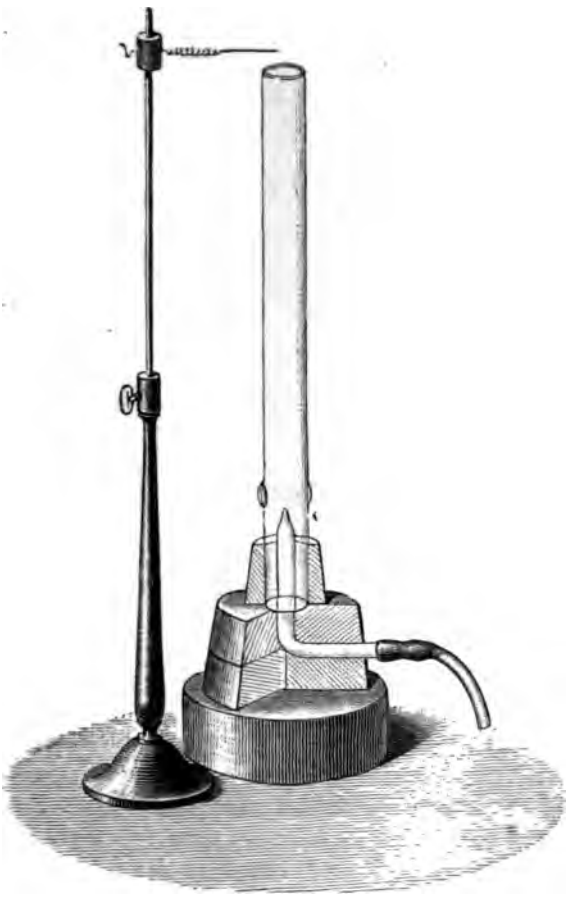


Fig. 69. — Bec Bunsen en verre pour les observations spectroscopiques.

ller le bec Bunsen en veilleuse, pour obtenir de faibles élévations de npérature, il convient d'employer une cheminée étroite, ou de coifier cheminée ordinaire avec une toile métallique assez serrée.

La figure 69 représente un bec Bunsen construit en verre de bême, avec une cheminée percée de deux ouvertures de tirage, oppo-es, mais sans virole. On règle l'accès de l'air en enfonçant plus ou

moins la cheminée. L'appareil ainsi disposé est destiné aux observations spectroscopiques.

La figure 132, t. I, p. 232, montre un bec Bunsen ordinaire allumé.

La flamme d'un bec Bunsen ordinaire, coiffée d'un tronc de cône large et court, cesse de trembloter et prend une position stable. Elle présente alors des zones bien distinctes, douées, comme nous l'avons vu, de propriétés opposées, les unes réductrices, les autres oxydantes.

M. Bunsen tire un parti avantageux des divers caractères chimiques de sa flamme, suivant le point d'exploration, pour réaliser tous les essais que l'on fait ordinairement avec le chalumeau à bouche (voyez fig. 61, t. II, p. 182).

Les matières à étudier sont portées dans la flamme au moyen d'un

Fig. 70. — Support à essais.

Fig. 71. — Tige pour fixer le support à essais.

fil de platine (fig. 70) fixé à un tube en verre, que supporte une tige en bois pouvant glisser verticalement le long d'une tringle (fig. 71).

Réunis en couronne circulaire ou en plusieurs cercles concentriques, les becs Bunsen constituent un fourneau pour le chauffage de vases à surfaces un peu étendues. Pour le chauffage des tubes on dispose les becs en ligne droite, les uns à côté des autres, à une distance de 3 à 4 centimètres et l'on termine les cheminées par un orifice linéaire de même longueur.

S'agit-il de chauffer au rouge vif un creuset de petites dimensions, comme cela arrive fréquemment dans les analyses minérales, on donnera au bec une forme annulaire. Le gaz préalablement mélangé à une dose convenable d'air sort par un orifice linéaire et circulaire, tandis qu'au centre de la flamme débouche le bec d'un chalumeau à air alimenté par *une trompe ou par* un soufflet ordinaire d'émailleur.

Les figures 72, 73, 74 et 75 représentent des appareils à gaz pour le chauffage, d'un usage très fréquent dans les laboratoires. Dans le

Fig. 72. — Bec à couronne.

brûleur à couronne de la figure 72 le gaz mélangé d'air s'échappe par une série de petits orifices disposés sur la paroi latérale du cylindre qui

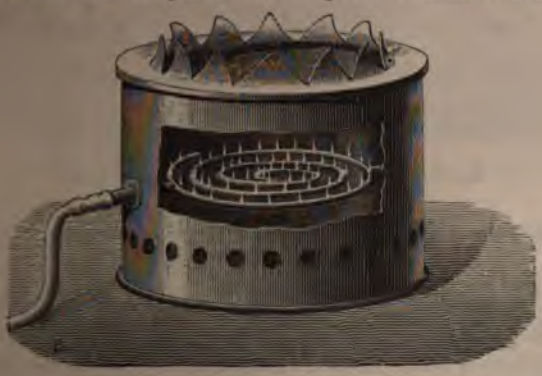


Fig. 73. — Fourneau à gaz à couronne.

couvre l'extrémité du bec. Le robinet d'arrivée du gaz est en communication avec la plaque qui règle l'accès de l'air, de manière à en proportionner le débit à la quantité de gaz employée.

Le fourneau à couronne de la figure 73 brûle son gaz mélangé d'air au-dessus d'une série de petits orifices pratiqués dans les cercles concentriques qui communiquent avec le tuyau d'alimentation. L'air y pénètre par un orifice situé à la partie externe de ce tuyau ; son accès est réglé par une virole cylindrique, également percée, comme dans les becs ordinaires.

La figure 74 représente un fourneau à moufle A, chauffé par tre becs Bunsen commandés par un tuyau à gaz commun C, et po

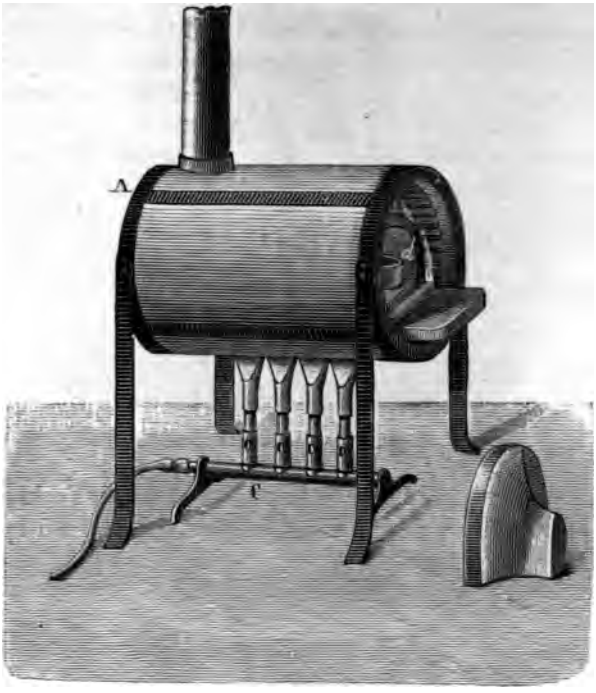


Fig. 74. — Fourneau à moufle pour les incinérations.

à leurs extrémités des ajutages en fonte aplatis par le haut ; chaque donne ainsi une flamme linéaire qui se juxtapose à celle du voisin.

La figure 75 reproduit le four à chaux destiné à la fusion du pla au moyen du gaz tonnant, four décrit dans le tome I, page 712.

La combustion d'un mélange de 2 volumes d'hydrogène avec 1 vol d'oxygène développe une chaleur intense de près de 2800 degrés. chimistes tirent parti de cette source de chaleur pour fondre les stances les plus réfractaires, telles que le platine et les métaux analo (rhodium, ruthénium, iridium, palladium), la silice et l'alumine. L' ploi du gaz tonnant exige des dispositions spéciales. Il n'est pas poss de mélanger les deux gaz dans un réservoir ou gazomètre unique, on les ferait écouler pour enflammer le jet à l'extrémité d'un bec de lumeau ; la combustion se propagerait immédiatement à toute la m et en provoquerait la détonation. On a proposé de disposer des rond en toile métallique serrée dans l'intérieur du tube adducteur ; mai *procédé ne garantit* pas d'une manière absolue, et il est beaucoup

prudent de ne mélanger les deux gaz qu'à l'issue même du tube où on veut les brûler. Ces conditions sont réalisées par le chalumeau oxyhydrique, auquel M. Deville a donné une disposition commode et pratique pour les usages de laboratoire, ainsi que pour des travaux industriels. Il se compose d'un gros tube en laiton, d'environ 1 à 1,5 centimètre de diamètre, terminé par une embouchure mobile en platine ou en cuivre; dans son axe se trouve fixé un tube creux beaucoup plus

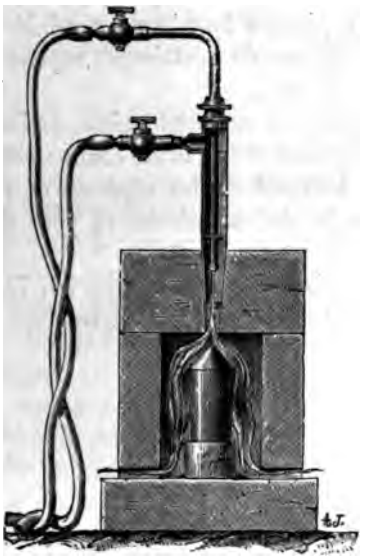


Fig. 75. — Fourneau en chaux pour la fusion du platine au moyen du gaz tonnant.

étroit, terminé par un bec de chalumeau en platine qui affleure presque à l'orifice de sortie du gros tube, et que l'on peut élever ou abaisser à volonté. L'espace annulaire, fermé en haut, communique avec le gazomètre à hydrogène par une tubulure latérale à robinet et par un tube en caoutchouc assez long pour permettre la mobilité de l'appareil; le tube central est relié de même au réservoir à oxygène. Il est facile, en ouvrant plus ou moins les robinets, de régler l'arrivée des gaz de manière à obtenir le maximum d'effet. Le chalumeau se tient à la main ou se place dans une position fixe au moyen d'un support à pince.

Pour la fusion des substances réfractaires, on emploie des coupelles creusées dans un morceau de chaux vive ou de véritables fours à réverbère composés de morceaux de chaux assemblés. Dans ce cas, le chalumeau s'engage verticalement ou suivant une direction inclinée dans un canal creusé dans le dôme. La liquéfaction de grandes masses de platine exigeant des *coupelles volumineuses*, l'usage de la chaux vive d

vient très délicat. MM. Deville et Debray ont reconnu que le calcaire à bâtir des environs de Paris se prête avantageusement à cet emploi. C'est ainsi que l'on a fondu le lingot d'alliage de platine et d'iridium destiné au mètre étalon international.

En dirigeant le dard du chalumeau contre un cône en craie, celle-ci devient incandescente et projette une lumière blanche et éblouissante rappelant la lumière électrique; on lui donne le nom de *lumière Drummond*.

Le chalumeau oxyhydrique fonctionne aussi bien si l'on remplace l'hydrogène pur par du gaz de l'éclairage; cependant la chaleur développée n'est pas aussi intense.

Dans la combustion vive d'une combinaison de deux ou plusieurs éléments combustibles, chacun d'eux brûle comme s'il était isolé; la chaleur totale est égale à la somme des chaleurs de combustion des éléments brûlés, moins la chaleur nécessaire pour décomposer la combinaison.

Chalumeau aérhydrique. — Les figures 76, 77 et 78 représentent les trois pièces principales d'un appareil employé dans la construc-

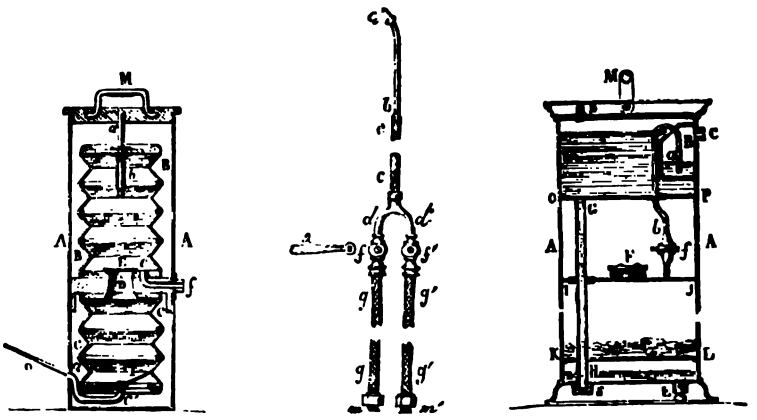


Fig. 76, 77 et 78. — Chalumeau aérhydrique.

tion des chambres à acide sulfurique, pour faire la soudure autogène des lames de plomb. Le chalumeau (fig. 77) est alimenté par de l'air et par l'hydrogène arrivant par les deux tubes flexibles *g* et *g'* et se mélangeant au point de jonction des tubes métalliques *d* et *d'*. Des robinets *f* et *f'* permettent de régler le débit de chacun des gaz. Le bout du chalumeau *b*, muni d'un bec *a*, est réuni par un tube flexible *c* au reste de l'appareil. L'ouvrier soudeur est ainsi maître de diriger le dard dans toutes les directions. L'air est fourni par le soufflet à pédale, à

double effet MBA (fig. 76). L'hydrogène se prépare dans un cylindre garni intérieurement de plomb, par l'action de l'acide sulfurique étendu sur le zinc (fig. 78). Cet appareil est cloisonné de manière à fonctionner d'une manière intermittente, comme la lampe philosophique. Le zinc en granules repose sur le double fond percé de trous KL. Lorsque le robinet d'écoulement du gaz est fermé, la pression refoule le liquide acide par le tube HG dans le compartiment supérieur OP. En ouvrant au contraire le robinet, le liquide coule dans le compartiment inférieur et l'hydrogène s'échappe par le tube à robinet *fba*, barbote dans l'eau du compartiment B et sort par le tube C qui communique avec le chalumeau.

Chalumeau d'émailleur avec trompe à eau soufflante. — Le chalumeau d'émailleur à gaz (fig. 79) est construit d'après les mêmes principes que le chalumeau à gaz oxygène et hydrogène décrit plus haut; il n'en diffère que par la forme et les dimensions des tubes. Ceux-ci sont droits et beaucoup plus courts. Le gaz arrive par le tuyau en caoutchouc G, traverse un robinet et s'échappe par l'espace annulaire compris entre l'enveloppe externe et le tube à air central beaucoup plus étroit. Celui-ci communique, par le robinet D et le tuyau en caoutchouc *a*, avec une soufflerie à air quelconque.

L'extrémité du tube central porte un bec de chalumeau vissé, afin de pouvoir varier la grandeur de son orifice selon les besoins. L'orifice du bec se trouve de quelques millimètres au-dessous de celui du gros tube extérieur. Pour se servir de l'appareil on ouvre le robinet du gaz et on allume le jet à l'extrémité du chalumeau, en réglant convenablement le débit; puis on fait fonctionner la soufflerie, en donnant à volonté plus ou moins d'air par l'intermédiaire du robinet D. Comme soufflerie on peut employer un soufflet à pédale, ou un soufflet à double effet d'enfer. La trompe de M. Wiessneg, représentée dans la figure 79, est plus avantageuse, puisqu'elle laisse à l'opérateur toute sa liberté d'action. La trompe est construite sur les mêmes principes que la trompe aspirante d'Alvergniat. L'eau arrive par le tube A, traverse la partie étranglée et sectionnée et s'écoule par le tube *t* pour pénétrer dans le réservoir clos S. L'air du dehors, aspiré par le tube B communiquant avec le petit manchon qui enveloppe la partie rétrécie et coupée, est entraîné dans le tube *t* et s'accumule sous une certaine pression à la partie supérieure du réservoir S. Le tube coudé H fait office de trop-plein et empêche l'eau de s'élever dans le réservoir au delà de certaines limites; il communique, à cet effet, avec le fond du cylindre S et avec le tuyau inférieur d'écoulement E, et fonctionne à la manière d'un siphon. *c*M est un manomètre à air comprimé qui mesure la pression du gaz à la partie supérieure de S. Il est inutile d'ajouter que le tube *a*

d'écoulement de l'air peut avoir une longueur quelconque. *h* r sente un petit creuset en platine avec son support, la lampe d'é leur pouvant, dans ces conditions, servir à la désagrégation des nerais.

Le chalumeau d'émailleur avec la trompe soufflante, tel qu'i

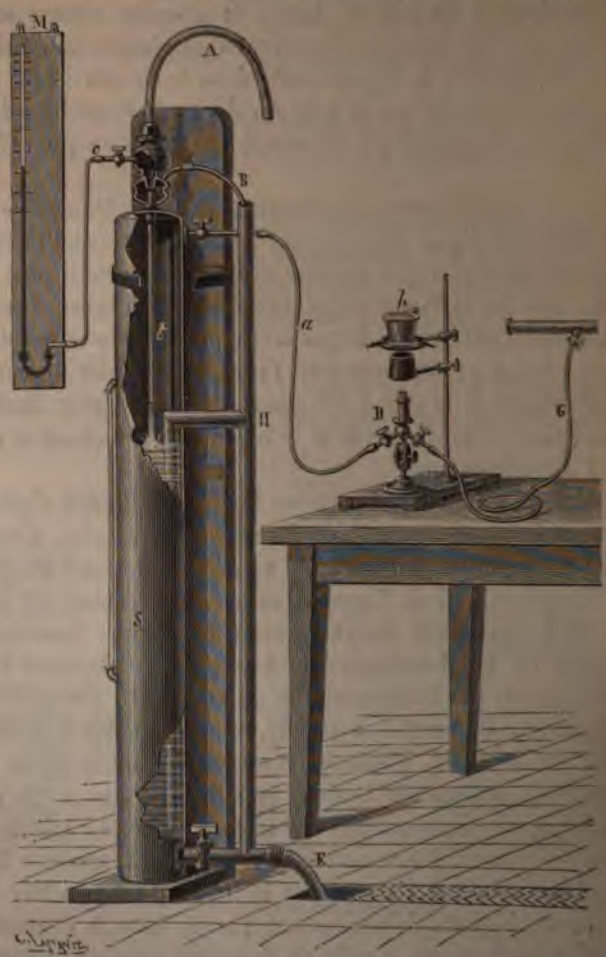


Fig. 70. — Chalumeau d'émailleur avec trompe soufflante.

représenté figure 79, peut également servir à chauffer le petit fou MM. Leclercq et Forquignon, grâce auquel on atteint, en quelques nutes, une température de 1700 à 1800 degrés.

Le dard pénètre par l'orifice central et inférieur A ; les produits combustion passent entre le creuset C et les parois internes de

veloppe centrale et se rabattent dans l'espace annulaire extérieur pour sortir sous les bords inférieurs du cylindre B qui forme capuchon mobile sur la pièce *a*A*b* (fig. 80).

Fig. 80. — Four de MM. Leclercq et Forquignon.

Appareil de M. Schlœsing. — L'appareil de M. Schlœsing (fig. 81) permet d'atteindre, avec la combustion du gaz mélangé à de l'air, des températures suffisantes pour liquéfier le platine. Il est fondé sur l'emploi d'air comprimé à une pression d'environ 30 centimètres d'eau. La figure 82 représente le chalumeau. Le gaz de l'éclairage arrive par les deux tubulures *g*, *g'* dans un espace élargi au centre duquel passe le tube à air *a*.

L'air et le gaz comburant pénètrent et se mélangent dans le tube recourbé plus étroit du chalumeau C. L'extrémité de ce tube s'engage par un orifice convenable dans la partie supérieure du fourneau en terre réfractaire F, contenant le creuset, disposé sur un support égale-

Fig. 81. — Appareil de M. Schlœsing pour le chauffage au gaz à des températures élevées.

ment réfractaire. Le fourneau F repose à la partie inférieure sur des briques et sur une table en matériaux incombustibles; il est ouvert

par le bas. Les produits de la combustion s'échappent entre les bords inférieurs du fourneau et la table.

S est une pompe à compression qui refoule l'air, sous une pression mesurée par un manomètre et par le tube A, dans un réservoir clos ou dans un régulateur à cloche O plongé dans le réservoir cylindrique à eau R.

S'agit-il de chauffer un tube au lieu d'un creuset, le fourneau présentera sur sa paroi latérale, à mi-hauteur environ, deux trous cylin-

Fig. 82. — Chalumeau Schlœsing.

laires opposés pour le passage du tube. L'orifice supérieur, au lieu d'être rond, offrira l'apparence d'une fente dans laquelle s'engagera l'extrémité du chalumeau également disposée en fente allongée.

Appareil Perrot. — Ce fourneau est destiné au chauffage des creusets et à la fusion des métaux, cuivre, argent, or, etc. Le résultat est obtenu sans l'intervention de l'air comprimé et par une utilisation avantageuse de la chaleur produite par la combustion du gaz.

Les flammes d'une série de gros becs du système Bunsen, recourbés par le haut et disposés en cercle, pénètrent de bas en haut dans un moufle vertical en terre réfractaire, terminé par deux calottes hémisphériques largement ouvertes; elles sortent par la calotte supérieure, se rabattent le long de la voûte du couvercle S, dans un espace annulaire formé par une seconde enveloppe réfractaire *r*, et sortent enfin par le tuyau de tirage T R. Le moufle se trouve ainsi chauffé par la flamme du gaz, tant à l'intérieur qu'à l'extérieur; c'est en grande partie à cette disposition, ainsi qu'à la forme et aux dimensions des diverses pièces du fourneau et du brûleur à gaz, que l'appareil Perrot doit son efficacité. Le fourneau tout entier repose sur un support à quatre pieds en fer, auquel est également fixée une tige en fer, verticale et mobile dans le sens vertical grâce à la vis de pression K, tige qui pénètre dans le moufle et sur laquelle repose le cylindre en terre réfractaire servant d'appui au creuset. Le brûleur à gaz est complètement indépendant du fourneau; il se place au-dessous de lui, de telle façon que la couronne constituée par les extrémités des becs Bunsen soit parallèle à l'orifice inférieur du moufle et un peu au-dessous de lui. Le gaz se rend par le tube *a*, muni d'un robinet de réglage *b*, dans l'espace annulaire C C, et sort par des

ecs également espacés, logés dans les cheminées recourbées par en . Celles-ci sont percées à la partie inférieure d'un orifice circu-

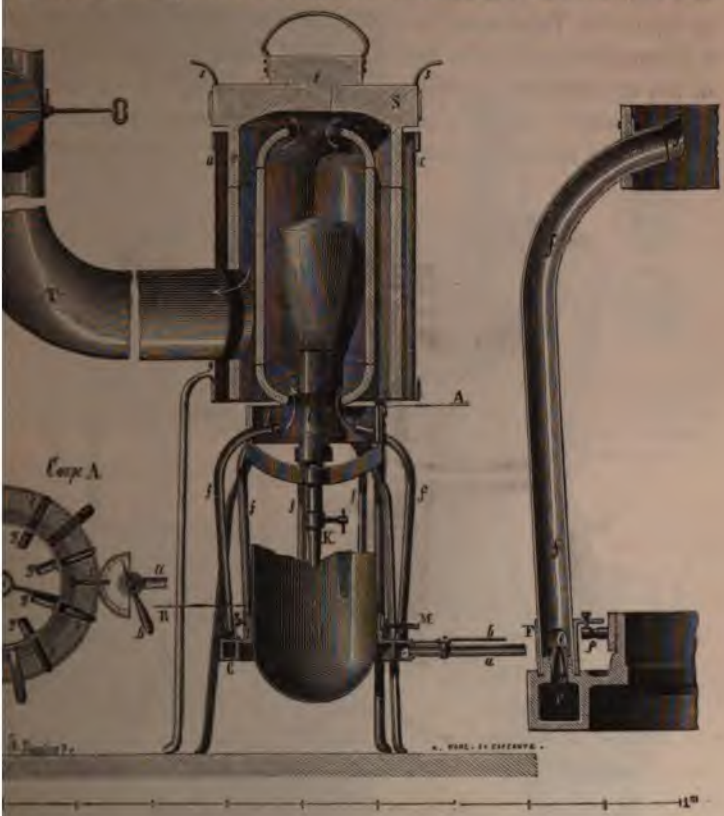


Fig. 83. — Appareil Perrot pour le chauffage au gaz.

ur l'entrée de l'air, orifice qui peut être masqué ou rendu plus s libre par le jeu d'une virole concentrique F, également percée uverture de même dimension (fig. 83).

ure de droite représente l'un des becs sur une plus grande échelle gure d'ensemble.

-marie. — Le bain-marie est un appareil fort simple, qui permet ffer à une température fixe, ne dépassant guère 90 à 95°, par édiaire de la vapeur d'eau. Il suffit pour le construire d'un vase que, de forme à peu près cylindrique, contenant de l'eau et sur un fourneau.

apsules, ballons et autres vases qu'il s'agit de chauffer se mettent s du bain-marie, de manière à en obstruer l'orifice, en ne lais- 'un passage *restreint pour la vapeur non* condensée. On règle, du

reste, la source de chaleur de façon à perdre le moins possible de va
et à utiliser convenablement le combustible. Avec le fourneau à gaz
la figure 84, l'opérateur n'a, comme surveillance à exercer, qu'à ve
à l'alimentation du bain marie A, afin d'éviter sa dessication et les e
de feu consécutifs. Le petit appareil CB de la figure 84 lui enlève
responsabilité, ce qui n'est pas à dédaigner dans un laboratoire où
exécute des opérations multiples. L'eau prise à une conduite arrive

Fig. 84. — Bain-marie à niveau constant.

le tuyau E et pénètre par le tube B dans le vase A jusqu'à un ce
niveau maximum, que l'on peut régler au moyen du siphon trop-plei
dont on élève ou dont on abaisse la courbure par l'intermédiaire d
pièce mobile, glissant dans le caoutchouc C.

Dans les grands laboratoires, les bains-marie à eau se rempla
avantageusement par des bains-marie à vapeur. Celle-ci est fournie
un générateur maintenu constamment sous une pression de 1/4 à
atmosphère.

2° *Éclairage.* — Nous ne nous occuperons que de l'éclairage au
il est obtenu par la combustion du gaz de la houille, non pr
ment mélangé à de l'air et brûlant librement dans l'atmosphère.
tensité éclairante dépend : 1° de la qualité du gaz, de la proportio
carbures riches en carbone, tels que l'éthylène et ses polymères, vap
de benzine, etc., ainsi que du degré d'épuration ; 2° de la nature

lampes employés ; 3° de la consommation dans l'unité de temps.

Flamme papillon du bec fendu de la ville de Paris.

Fig. 86. — Coupe du bec à fente de la ville de Paris. — *f*, fente d'écoulement du gaz.

Fig. 87. — Coupe du bec Manchester. — *i i'*, orifice ovale d'écoulement du gaz.

Lampe ou bec Bengel avec cheminée en verre et double courant d'air.

Fig. 89. — Plan et coupe du bec Bengel montrant les orifices *o* par où s'échappe le gaz, ainsi que l'arrivée de l'air par le tube central *a* et par l'espace annulaire enveloppé par P. — G, galerie pour fixer le verre de la lampe.

res 85, 86, 87, 88, 89 et 90 donnent une idée des princi-

paux dispositifs employés dans l'éclairage au gaz par simple con tion à l'air.

On augmente le pouvoir éclairant d'un gaz en le chargeant arti lement de carbures volatils riches en carbone.

Le problème peut être renversé et trouver une solution dans les cipes suivants. On brûle le gaz aussi complètement que possible, e

Fig. 90. — Bec Monnier.

d'obtenir le maximum de température réalisable; la flamme ch mais non éclairante, sert à porter au rouge blanc des matières fi réfractaires, telles que la magnésie comprimée ou le platine, qui d nent ainsi les véritables sources de lumière.

Pour arriver à une chaleur assez intense, M. Tessié du Motay posé l'emploi de l'oxygène canalisé et débité à côté du gaz; MM. *bouze* et Wiessneg emploient l'air comprimé à une demi-atmosphè

ode Tessié du Motay a été expérimentée sur une assez grande échelle, abandonnée. Les figures 91, 92 et 93 représentent la disposition ecs pour l'éclairage oxyhydrique.

ns les villes où il se consomme beaucoup de gaz pour l'éclairage des il est important de pouvoir mesurer chaque jour le pouvoir éclai- des produits fournis par l'industrie privée. MM. Dumas et Regnault ait construire des appareils de mesure photométrique, qui fonc-

Fig. 91. — Bec oxyhydrique.

nt régulièrement dans les divers bureaux d'essai de la ville de Le principe adopté est le suivant : Étant données deux flammes e intensité, l'une produite par une lampe Carcel (brûlant dans des ions fixées), l'autre par une lampe à gaz brûlant autant que pos- 'une façon analogue, on détermine les consommations d'huile et effectuées, dans le même temps, par l'un et par l'autre de ces ils.

pareil photométrique comprend : 1° une lampe bec d'Argand, e Bengel, MK, avec un manomètre à eau L; 2° une lampe Carcel entaire G, *placée sur l'un des plateaux* d'une balance CD pesant

au centigramme sous une charge de 3 kilogrammes ; la lampe e

Fig. 92. — Bec différentiel oxyhydrique fonctionnant sans intermittence sensible d'intensit

librée par une tare J ; un marteau E frappe sur le timbre F au mo où l'équilibre est rompu et où le fléau penche du côté de la tare ; 5°

Fig. 93. — Détail du bec différentiel.

photomètre de Foucault VC ; 4° un compteur à gaz NS ; 5° un chr mètre O ; et enfin 6° une lunette T pour les observations.

On règle l'écoulement du gaz sous une pression déterminée (2 à 3

imètres d'eau), de manière à obtenir une intensité lumineuse égale à elle de la lampe Carcel qui est constante, et l'on mesure avec le compteur la quantité de gaz employée pendant le temps que la lampe Carcel met à brûler 10 grammes d'huile. Le débit ne doit pas dépasser le maximum de 25 à 27 litres.

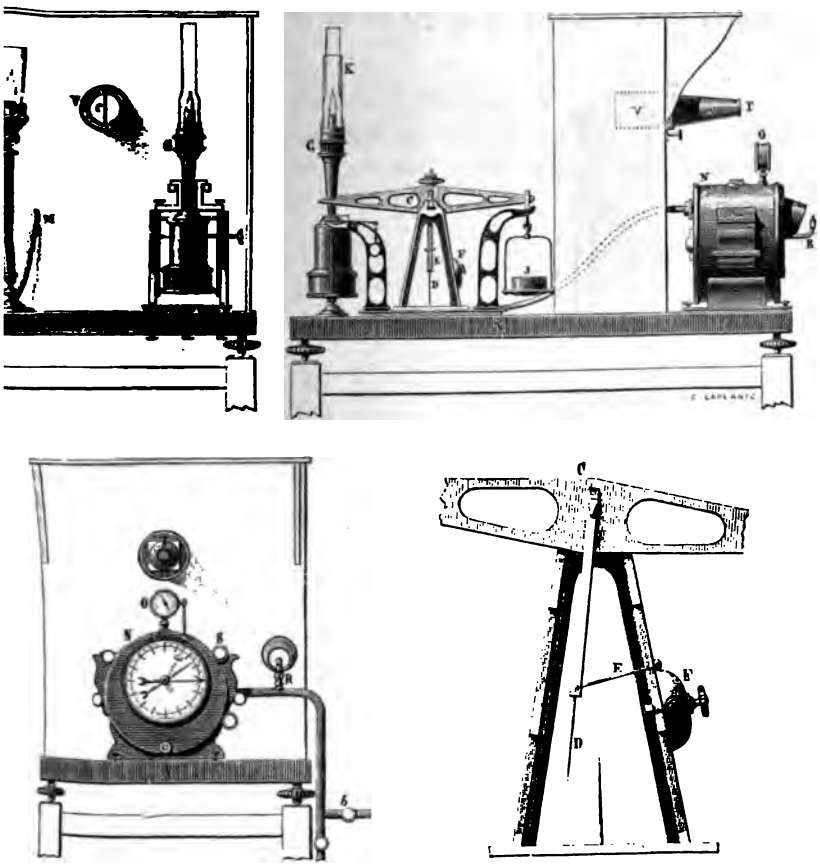


Fig. 94, 95, 96 et 97. — Appareils photométriques de MM. Dumas et Regnault.

(Fig 94 et 95, vues d'ensemble; — fig. 96, compteur; — fig. 97, détails de la balance.)

Les figures 94, 95, 96 et 97 donnent une vue d'ensemble et les principaux détails de l'appareil photométrique.

Les lampes dont se servent les mineurs dans les houillères ne peuvent brûler librement à l'air sans occasionner l'inflammation du grisou, lorsque celui-ci *apparaît dans les galeries*. H. Davy a rendu un service

considérable en imaginant sa lampe, fondée sur les propriétés des toiles métalliques.

Lorsqu'on écrase une flamme avec une toile métallique serrée, on constate qu'elle ne passe pas à travers les mailles; cependant le gaz combustible continue à s'élever, car on peut le rallumer au-dessus de la toile. L'effet est dû à la grande conductibilité du métal pour la chaleur et au refroidissement qui en est la conséquence. Il en résulte

Fig. 98. — Lampe de Davy, ancien modèle.

Fig. 99. — Lampe de Davy, nouveau modèle.

qu'en entourant la mèche de la lampe des mineurs d'une semblable toile métallique, le mélange détonant qui pénètrera dans l'intérieur du cylindre prendra feu, mais la combustion ne pourra pas se propager au dehors et provoquer les accidents du feu grisou. Les figures 98 et 99 représentent les lampes de Davy. Dans la figure 99, la toile métallique est remplacée par une enveloppe de verre dans la portion correspondant à la flamme, afin d'éviter une trop grande perte de lumière.

Classification.

Nous étudierons dans des chapitres spéciaux les combinaisons oxygénées des métalloïdes des cinq dernières familles, et, comme appendices, les produits correspondants qu'ils forment avec les éléments halogènes (fluor, chlore, brome, iode), avec les éléments de la famille de l'oxygène et avec ceux de la famille de l'azote. Il existe, en effet, des relations de parenté et de transformations réciproques entre ces divers ordres de corps.

Les chlorures, bromures, iodures, fluorures des métalloïdes réagis-

sent généralement sur l'eau pour donner un hydracide et un oxyde que l'on peut ramener au même type que le composé initial, en donnant à l'oxygène sa valeur de substitution par rapport au chlore.

Ainsi

$$AsCl^3 + 3HO = AsO^3 + 3ClH.$$

Les métalloïdes en s'unissant à l'oxygène produisent le plus souvent des oxydes à fonctions acides, quelquefois des corps neutres, mais jamais de bases. Cette tendance à engendrer des acides ne se retrouve chez certains métaux que dans les termes supérieurs de l'oxydation.

Il n'y a aucun intérêt à poursuivre plus loin les considérations générales, les analogies les plus marquées se rencontrant surtout dans les oxydes d'une même famille et du même type.

CHAPITRE III

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DES ÉLÉMENTS HALOGÈNES : FLUOR, CHLORE, BROME ET IODE. COMBINAISONS DES ÉLÉMENTS HALOGÈNES ENTRE EUX

Le fluor ne forme pas de combinaison avec l'oxygène. Le chlore, le brome et l'iode offrent par leurs composés oxygénés des analogies aussi marquées que par leurs hydracides ; les mêmes types sont réalisés avec chacun d'eux, dans des conditions à peu près identiques et avec des propriétés chimiques semblables.

En représentant l'un de ces éléments par R, les principales formules sont :

$$[R^2O;\ R^2O^3;\ RO^2;\ R^2O^5;\ R^2O^7],$$
$$RO;\ RO^3;\ RO^4;\ RO^5;\ RO^7.$$

Tous ces composés sont généralement instables, formés indirectement, souvent avec absorption de chaleur, et se comportent comme des oxydants plus ou moins énergiques.

L'ordre d'affinité pour l'oxygène du chlore, du brome et de l'iode n'est pas précisément inverse, comme on l'a dit, de l'ordre d'affinité pour l'hydrogène. En tenant compte des stabilités relatives des corps d'un même type, $[R^2O^5]$ ou RO^5 par exemple, ainsi que des conditions thermiques de leur formation, on trouve que l'affinité du brome pour l'oxygène est moitié moindre que celle du chlore, et celle-ci est moindre que l'affinité de l'iode, dont l'oxydation est exothermique.

Rangés d'après leurs affinités décroissantes pour l'hydrogène, ces éléments se groupent ainsi :

Fluor, — chlore, — brome, — iode;

rangés d'après leurs tendances décroissantes de combinaison avec l'oxygène, ils occupent les places suivantes :

Iode, — chlore, — brome, — fluor (?).

La condition la plus générale de formation des composés oxygénés halogènes se rapporte au type $[R^2\theta^5]$ ou RO^5. Dans l'action d'une solution d'hydrate de potasse ou de soude, on a

$$[R^6 + 6(KH\theta) = 5RK + (R\theta^5K = 1/2\,R^2\theta^5K^2\theta) + 3H^2\theta],$$
$$R^6 + 6KOHO = 5RK + RO^5KO + 6HO.$$

Combinaisons du chlore avec l'oxygène.

Le chlore forme avec l'oxygène une série assez complète et assez étendue, dont quelques termes ne sont connus qu'en combinaison avec de l'eau ou avec des oxydes métalliques. On peut cependant par analogie admettre leur existence comme corps anhydres et comme composés binaires oxygénés, et supposer que des raisons de stabilité s'opposent seules à leur isolement. En voici la liste et la nomenclature :

Acide hypochloreux	$[Cl^2\theta]$ ou ClO	Ont été obtenus anhydres.
— chloreux.	$[Cl^2\theta^3]$ ou ClO^3	
— hypochlorique (euchlorine).	$[Cl\theta^2]$ ou ClO^4	
— chlorique	$[Cl^2\theta^5]$ ou ClO^5	Ne sont connus qu'à l'état d'hydrates ou de sels.
— hyperchlorique.	$[Cl^2\theta^7]$ ou ClO^7	

Tous ces corps sont instables, facilement décomposables par la chaleur et par les agents réducteurs; ils appartiennent à la classe des substances explosibles. Leurs chaleurs de formation, qui sont négatives, s'accordent avec ces résultats, et expliquent pourquoi on ne peut les obtenir que par des méthodes indirectes.

CHALEUR DE FORMATION DES COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CHLORE.

NOMS	ÉTAT DES PARTIES CONSTITUANTES	CALORIES
Acide hypochloreux anhydre et gazeux.	Chlore + oxygène; $Cl^2 . \theta$.	— 18040
Acide hypochloreux dissous .	Acide hypochloreux gazeux + eau liquide; $Cl^2\theta . Aq$.	+ 9440
— hypochloreux dissous .	Chlore + oxygène gazeux + eau liquide; $Cl^2 . \theta . Aq$	— 8600
— chlorique dissous. . .	Chlore + oxygène gazeux + eau liquide; $Cl^2 . \theta^5 . Aq$.	— 20480 (Thomsen). — 25000 (Berthelot).

L'acide hypochloreux est la porte de passage pour atteindre la synthèse des composés oxygénés du chlore. *Dans* toutes les circonstances où il a

prennent naissance, les faits conduisent à admettre la production préalable de ce terme :

1° Le chlore, mis en présence d'un oxyde métallique ou d'un hydrate d'oxyde, donne un chlorure métallique et de l'acide hypochloreux ou un hypochlorite :

$$[Cl^2 + Hg_n\theta = Cl^2Hg_n + Cl^2\theta],$$
$$Cl^2 + HgO = ClHg + ClO.$$

$$[Cl^2 + 2KH\theta = ClK + ClK\theta + H^2\theta],$$
$$Cl^2 + 2(KOHO) = ClK + ClO\,.\,KO + 2HO.$$

2° Dans certaines conditions de température, ou en présence d'un excès d'alcali, les hypochlorites se dédoublent en chlorure et en chlorate :

$$[3(ClM\theta) = Cl\theta^3M + 2ClM],$$
$$3ClOMO = ClO^3MO + 2ClM.$$

3° L'acide chlorique, extrait des chlorates, est ramené par divers corps réducteurs à l'état d'acide chloreux :

$$[Cl^2\theta^5 - \theta^2 = Cl^2\theta^3],$$
$$ClO^5 - O^2 = ClO^3.$$

4° La chaleur convertit les chlorates en chlorures et en hyperchlorates :

$$[2Cl\theta^5M = Cl\theta^4M + ClM + \theta^2],$$
$$2ClO^5MO = ClO^7MO + ClM + O^4.$$

5° Enfin, l'acide chlorique chauffé doucement avec de l'acide sulfurique concentré se change en acide hyperchlorique et en acide hypochlorique :

$$[3Cl\theta^5H = 2Cl\theta^2 + Cl\theta^4H + H^2\theta],$$
$$3ClO^5HO = 2ClO^4 + ClO^7HO + 2HO.$$

Comme on le voit, d'après ce résumé des principales circonstances de formation des composés oxygénés du chlore, on commence par former l'acide hypochloreux ; celui-ci est transformé en acide chlorique, d'où l'on dérive par des réactions régulières les acides chloreux, hypochlorique et perchlorique.

Acide hypochloreux [$Cl^2\theta$] ou ClO.

Dans le cours de ses recherches sur le blanchiment, Berthollet fut amené à reconnaître qu'en absorbant le chlore au moyen de solutions étendues de potasse, de soude ou de chaux, les liqueurs obtenues ont une

pouvoir décolorant bien plus intense que l'eau de chlore, tout en n'en offrant pas l'odeur forte et irritante.

Pour Berthollet et pour beaucoup d'autres chimistes, la base s'unissait directement au chlore en donnant un chlorure d'oxyde, dans lequel l'analyse élémentaire révélait deux atomes ou un équivalent de chlore pour une molécule ou un équivalent de base, $[Cl^2M^2\theta]$ ou $ClMO$: la conservation du pouvoir décolorant qui se trouvait égal à celui du chlore consommé, la facile décomposition de ces corps sous l'influence d'acides même faibles appuyaient cette manière de voir.

D'autres faits, mis en lumière par les travaux de Berzélius et de Soubeiran, tendaient au contraire à confirmer l'opinion de quelques savants, suivant laquelle le chlore, en agissant sur les oxydes, formerait un chlorure métallique et un acide oxygéné décolorant, différent de l'acide chlorique. Berzélius pensait que cet acide devait être l'euchlorine, ClO^4, découverte par le comte de Stadion ; il lui donna le nom d'*acide chloreux*, en lui attribuant la formule ClO^3.

Ainsi, Soubeiran, en évaporant du chlorure de soude dans le vide, à basse température, obtint un dépôt notable de cristaux de sel marin, tandis que l'eau mère décantée conservait son pouvoir décolorant initial. Ce résultat ne pouvait guère s'expliquer que par la seconde hypothèse ; mais la nature même de l'acide décolorant restait indéterminée.

Tel était l'état de la question, lorsque Balard publia son beau Mémoire sur la nature des combinaisons décolorantes du chlore (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LVII, p. 226). Les résultats obtenus levèrent tous les doutes sur l'existence d'un nouvel acide oxygéné : sa composition, le mode de condensation des éléments et ses propriétés chimiques y sont relatés avec assez de soin pour laisser peu de place à des recherches ultérieures. Après plusieurs tentatives infructueuses dirigées en vue de précipiter, sous forme de chlorure insoluble, le chlorure de calcium supposé existant dans le chlorure de chaux liquide, il fut amené à traiter directement par le chlore l'oxyde rouge de mercure délayé dans de l'eau : le gaz est promptement absorbé avec formation de chlorure ou d'oxychlorure mercurique, peu soluble et en grande partie séparable par filtration, et d'une solution aqueuse étendue d'acide hypochloreux ; le liquide distillé dans le vide fournit une solution étendue d'acide hypochloreux, que l'on peut concentrer par une seconde distillation, en ne recueillant que les premières portions. Balard prescrit d'employer de l'oxyde rouge de mercure finement porphyrisé et délayé dans douze à quinze fois son poids d'eau : le tout est versé dans un flacon rempli de chlore que l'on bouche et que l'on agite de temps en temps ; lorsque le gaz a disparu, s'il reste de l'oxyde, on transvase le contenu du pre-

mier flacon dans un second, et ainsi de suite, mais en s'arrêtant de manière à laisser un léger excès d'oxyde de mercure. L'éminent chimiste parvint à isoler l'acide hypochloreux anhydre sous la forme d'un gaz jaune, à odeur forte, rappelant celle du chlore. A cet effet, il introduisait la solution d'acide hypochloreux, aussi concentrée que possible, à la partie supérieure d'une éprouvette remplie de mercure et renversée sur la cuve métallique et introduisait peu à peu des fragments de nitrate de chaux anhydre qui, en se dissolvant, diminuait la solubilité du gaz ; celui-ci, se dégageant avec effervescence, venait se réunir au-dessus du liquide aqueux qui le préservait du contact destructeur du mercure.

Gay-Lussac (*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. V, p. 273) démontra que dans la réaction de Balard il se forme du chlorure mercurique et de l'acide hypochloreux libre, d'après l'équation

$$[HgO + \underset{4\ \text{vol.}}{Cl^4} = Cl^2Hg + \underset{2\ \text{vol.}}{Cl^2O}],$$

$$HgO + Cl^2 = ClHg + ClO.$$

Il indiqua en même temps un procédé plus commode pour obtenir le gaz hypochloreux : On remplit avec du chlore sec un flacon à l'émeri de 100 à 150 centimètres cubes de capacité, dont le bouchon est légèrement suiffé dans le tiers supérieur de son pourtour ; — cette disposition a pour objet de fermer hermétiquement le flacon, sans que le chlore et l'acide hypochloreux puissent arriver au contact du suif et l'attaquer ; — d'un autre côté, un tube de verre fermé par un bout et pouvant entrer dans le flacon, bourré aux deux tiers environ d'oxyde de mercure et, pour le tiers restant, de sable fin desséché, est introduit dans le flacon, en commençant par le bout fermé. Après avoir posé le bouchon, on fait tomber avec quelques secousses le sable et l'oxyde de mercure. En quelques secondes la couleur du chlore disparaît et l'opération est terminée. Le flacon étant ouvert sur le mercure, il s'en emplit environ à moitié ; avec l'eau, l'absorption est totale ou à peu près, par suite de la solution de l'acide hypochloreux. Les propriétés que Gay-Lussac assigne au gaz ainsi obtenu sont celles indiquées par Balard, à l'exception pourtant de la couleur : Balard attribue à l'acide hypochloreux gazeux une couleur d'un jaune plus intense que celle du chlore, tandis que Gay-Lussac l'a toujours vu *tout à fait incolore*, même dans des dissolutions aqueuses qui en contenaient plus de vingt fois leur volume. Pelouze[1] a démontré plus tard que l'acide hypochloreux est réellement coloré, comme les autres gaz formés par la combinaison du chlore avec l'oxygène, mais que l'intensité de sa nuance diminue beaucoup lorsqu'il entre en dissolution ; il modifia avant

1. *Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. VII, p. 170.

usement la méthode de Gay-Lussac. Le procédé qu'il indique est ›re celui dont on se sert le plus souvent aujourd'hui pour préparer de hypochloreux anhydre.

›rsqu'on fait en sorte qu'aucune élévation de température ne puisse r lieu, le seul produit gazeux résultant de l'action du chlore sur ;de de mercure est l'acide hypochloreux; si, au contraire, on laisse la ›érature s'élever par suite de la rapidité de la réaction, on n'obtient de l'oxygène presque pur. En tenant compte de ces deux effets, il 'acile de disposer l'expérience dans de bonnes conditions.

'oxyde de mercure obtenu par la calcination du nitrate s'attaque lentement pour se prêter à une préparation régulière; l'oxyde e précipité, séché à la température ordinaire, est décomposé avec d'énergie, surtout au début, et il est difficile de modérer la réac- et d'éviter la formation d'oxygène.

'oxyde précipité et calciné vers 300° acquiert de la cohésion sans ndant résister à l'influence du chlore. On fait passer, bulle à bulle, :hlore sec et refroidi à zéro à travers un tube horizontal de 1,5 à 2 imètres de diamètre intérieur et de 80 à 100 centimètres de lon- ır, contenant de l'oxyde de mercure précipité et calciné à une tem- ture voisine de son point de décomposition; il est de plus avanta- ı de le mélanger avec une proportion convenable de sable siliceux ;ros grains. Ce tube est entouré de glace ou d'eau glacée dans toute étendue; il porte à l'extrémité opposée à l'arrivée du chlore un e plus étroit, soudé et courbé à angle droit, amenant le gaz hypo- ›reux dans les récipients où on veut le recueillir. On peut ainsi, à ›nté, remplir des flacons secs par déplacement, condenser le gaz au ;en d'un mélange réfrigérant de glace et de sel qui enveloppe un tras d'essayeur, ou recevoir le gaz dans un dissolvant. Il est bon de ımer de temps en temps quelques secousses au tube pour renouveler surfaces de l'oxyde.

Toutes les fois que l'usage à faire de ce corps comporte, sans in- ıvénient, la présence d'un gaz étranger, il y a avantage à mélanger ıalablement le chlore avec une ou deux fois son volume d'acide car- ›nique : une élévation trop grande de température est ainsi moins à ›douter; de plus, l'acide carbonique entraîne l'acide hypochloreux à ıesure de sa formation et en rend l'emploi moins dangereux.

Pour se procurer rapidement une solution aqueuse d'acide hypochlo- ›eux, impur et contenant du chlorure mercurique, on se servira du pro- ›dé Balard; l'oxyde de mercure peut être remplacé par de l'oxyde de zinc, ›vec lequel l'acide hypochloreux hydraté ne forme pas non plus de com- ›inaison. On a proposé d'autres méthodes, mais elles semblent moins ›ratiques. Nous les indiquons *en passant*.

Il se forme de l'acide hypochloreux par l'action du chlore sur certa sels alcalins, sulfates, phosphates, carbonates, en présence de l'e Ainsi avec le sulfate de soude on obtient du bisulfate de soude, du ch rure de sodium et de l'acide hypochloreux; avec le carbonate de ch tenu en suspension dans l'eau, le chlore donne de l'acide carboniq de l'acide hypochloreux et du chlorure de calcium (Williamson):

$$[S\Theta^4Na^2 + H^2\Theta + Cl^2 = S\Theta^4NaH + ClNa + ClH\Theta],$$
$$2(SO^3NaO) + Cl^2 + HO = 2SO^3 . NaOHO + ClNa + ClO.$$

La décomposition d'une solution de chlorure de chaux par l'acide c bonique fournit également l'acide hypochloreux libre.

En distillant le liquide résultant de ces réactions, on en dégage le g M. Odling a constaté la formation d'acide hypochloreux en faisant p ser de l'air saturé d'acide chlorhydrique dans une solution d'hy manganate de potasse acidulée à l'acide sulfurique et chauffée au b marie.

Propriétés. — L'acide hypochloreux sec, condensé par le froid, a couleur rouge de sang artériel; il est mobile et très fluide; son od est vive et irritante et rappelle à la fois celle du chlore et celle de l'io il entre en ébullition entre 19 et 20° au-dessus de zéro; sa vap a une couleur jaune-rougeâtre qu'on ne peut confondre avec celle chlore.

Le spectre d'absorption de l'acide hypochloreux est identique à c des acides chloreux et hypochlorique, mais pour l'observer il faut e ployer une colonne gazeuse d'au moins un mètre; il n'offre de r colorées intenses que dans le bleu et le violet.

L'acide anhydre, *gazeux* ou *liquide*, détone sous l'influence de ca souvent très légères : une faible élévation de température, les vibrati provoquées par un trait de lime sur le verre suffisent pour amener destruction brusque du composé; aussi est-il dangereux à manier e transvaser. Quelquefois aussi la décomposition s'effectue lentement sans bruit. Ainsi la lumière diffuse, agissant sur lui à la températ ordinaire, le dédouble sans explosion en un mélange de chlore d'oxygène. La densité du gaz est égale à 2,977.

Mis en contact avec de l'eau, à une basse température, l'acide hy chloreux liquéfié tombe au fond, puis se dissout peu à peu avec notable diminution dans l'intensité de la teinte, qui devient à peine s sible pour une liqueur contenant 15 à 20 fois son volume de gaz. L' semble des observations et toutes les analogies conduisent à faire pe qu'il se forme un hydrate, une combinaison $[Cl^2\Theta H^2\Theta$ ou $ClH\Theta]ClOH$ probablement incolore, mais qui se trouverait dans un état partiel

ssociation, la solution d'acide hypochloreux contenant à la fois l'hydrate le gaz libre. On explique ainsi pourquoi ce dernier peut être si faciment éliminé par une légère élévation de température.

L'arsenic, le phosphore et le potassium brûlent avec flamme et souent avec une violente explosion quand on les projette dans l'acide hypohloreux liquéfié ou gazeux; l'antimoine en poudre se comporte de ième, tandis que s'il est employé en fragments brillants, de la grosseur l'une tête d'épingle, on peut distiller l'acide liquide en contact avec lui ans qu'il y ait altération.

Les propriétés si énergiquement comburantes de ce corps explosif se retrouvent dans ses solutions aqueuses et peuvent être démontrées avec moins de dangers et plus de régularité.

Propriétés de la solution aqueuse d'acide hypochloreux. — Liquide coloré en jaune quand il est concentré, d'une odeur vive et pénétrante, d'une saveur brûlante, mais non acide. Il attaque et détruit rapidement l'épiderme et la peau en produisant une vive douleur et une plaie profonde. Il est très instable et se décompose partiellement, même à la température ordinaire. Pendant les chaleurs de l'été, on ne peut le conserver plus d'un jour ou deux. Sa décomposition, hâtée par une élévation de température, est accompagnée de dégagement de bulles de chlore et de formation d'acide chlorique. Cependant, même à 100°, la décomposition n'est que partielle, car on peut distiller à la pression ordinaire l'acide hypochloreux dissous et l'amener à un plus grand état de concentration. Quelques instants d'exposition aux rayons solaires suffisent pour le transformer en chlore et en acide chlorique. L'électrolyse fournit au pôle positif un vif dégagement d'oxygène sans mélange de chlore, si ce n'est à la fin et lorsqu'il s'est accumulé de l'acide chlorhydrique dans la solution. On a

$$[Cl^2O . H^2O = O^2 + 2ClH].$$

Le brome et l'iode agissent énergiquement sur la solution d'acide hypochloreux: du chlore se dégage en abondance et le liquide retient de l'acide bromique ou de l'acide iodique. Il en est de même pour le soufre, qui se transforme en acide sulfurique; pour le phosphore et l'arsenic, qui donnent les acides phosphorique et arsénique, avec dégagement de chaleur et même de lumière; pour le sélénium, qui est directement converti en acide sélénique. Les métaux, ceux de la dernière section de Thénard exceptés, décomposent immédiatement l'acide hypochloreux; ils s'oxydent à ses dépens et mettent en liberté du chlore; celui-ci ne peut être partiellement absorbé par le métal que dans quelques circonstances particulières, comme avec la limaille de cuivre ou le mercure, qui se changent *en chlorures et en* oxychlorures

L'argent a une action toute spéciale et inverse de celle des autres métaux : projeté en limaille dans une solution d'acide hypochloreux, il provoque une vive effervescence, due à un dégagement d'oxygène pur, le chlore restant tout entier uni au métal.

La dissolution aqueuse d'acide hypochloreux transforme le sulfure de plomb en sulfate, l'acide arsénieux en acide arsénique : elle oxyde l'acide oxalique en le changeant en acide carbonique. Elle donne un précipité noir velouté d'hydrate de peroxyde pur dans les solutions de sels manganeux. Avec les sels de plomb, elle fournit de l'oxyde puce de plomb.

L'acide chlorhydrique réagit en donnant du chlore :

$$Cl^2O + Cl^2H^2 = H^2O + Cl^4.$$

Cette décomposition est si facile, qu'elle fournit un excellent moyen de se procurer en abondance des cristaux d'hydrate de chlore. Il suffit de refroidir à + 2 ou 3 degrés une dissolution d'acide hypochloreux et d'y verser goutte à goutte de l'acide chlorhydrique : le chlore élimine s'unit à l'eau, et le liquide se solidifie presque en entier.

L'acide hypochloreux possède un pouvoir décolorant très marqué, égal au double de celui du chlore qu'il renferme, comme l'a prouvé Gay-Lussac. Il est facile de montrer qu'une solution de chlore ne perd ni ne gagne rien au point de vue de son action décolorante ou oxydante, quand on agite avec une quantité d'oxyde mercurique suffisante pour faire disparaître tout le chlore libre ; d'un autre côté, si l'on distille cette liqueur aux cinq sixièmes dans le vide, on expulse tout l'acide hypochloreux ; les propriétés décolorantes se retrouvent intactes en quantité dans le produit distillé, et cependant l'analyse démontre que le résidu retient la moitié du chlore employé sous la forme de chlorure mercurique inactif. On conçoit, en effet, que l'acide hypochloreux, qui renferme la moitié de son volume d'oxygène, ait un pouvoir oxydant égal au double de celui du chlore combiné, puisque le chlore libre, en présence de l'eau, oxyde comme le ferait un demi-volume d'oxygène :

$$Cl^2 + H^2O = 2ClH + O,$$
$$Cl^2O + H^2O = 2ClH + O^2.$$

D'après Pelouze, l'eau à zéro peut dissoudre 200 fois son volume de gaz hypochloreux ; 100 parties d'eau en absorbent au moins 77,56 parties, ce qui correspond aux rapports $Cl^2O \,.\, 6H^2O$.

L'acide hypochloreux est un acide faible ; il forme avec les bases alcalines et alcalino-terreuses des combinaisons (hypochlorites) instables et dont on le sépare facilement, même par l'intervention d'acides *peu énergiques*, tels que l'acide carbonique. Les hypochlorites se

en mélange avec un chlorure métallique dans le produit de l'action du chlore sur les alcalis ou sur les bases alcalino-terreuses en solutions étendues. On donne à ces mélanges le nom de chlorures d'oxydes, de chlorures décolorants, chlorure de potasse ou de soude (eau de Javel), chlorure de chaux (poudre de blanchiment). Nous reviendrons sur la constitution de ces corps à l'occasion du chlorure de chaux.

Dans certains cas, l'acide hypochloreux se comporte comme une base faible; c'est ainsi qu'il se fixe directement à l'acide acétique anhydre, à l'acide sulfurique anhydre, pour former des combinaisons relativement stables, que l'eau dédouble immédiatement en acides hydratés et en acide hypochloreux libre.

M. Wurtz a montré que le gaz hypochloreux et le soufre mis en présence à basse température forment un produit d'addition, le chlorure de thionyle, $S\Theta Cl^2$. Les carbures non saturés, tels que l'éthylène, l'acétylène, l'amylène, s'unissent directement aussi à l'acide hydraté ou à la combinaison acétique d'acide hypochloreux. On a, par exemple :

$$\underset{\text{Éthylène.}}{2(C^2H^4)} + Cl^2\Theta \,.\, H^2\Theta = \underset{\text{Glycol monochlorhydrique.}}{2[C^2H^4\Theta H \,.\, Cl]}$$

ou

$$2(C^2H^4) + Cl^2\Theta \,.\, C^4H^6\Theta^3 = \underset{\text{Glycol acétochlorhydrique.}}{2[C^2H^4\, C^2H^3\Theta^2 \,.\, Cl]}.$$

Ces additions ne réussissent qu'autant que l'on évite l'élévation de température qui pourrait conduire à une réaction oxydante plus énergique.

Analyse. — La composition du gaz hypochloreux a été établie par Balard. En faisant détoner 45 parties de gaz, il a recueilli 69 parties d'un mélange gazeux contenant 23 volumes d'oxygène et 46 volumes de chlore.

Le dispositif suivant (fig. 100), imaginé par Gay-Lussac, permet

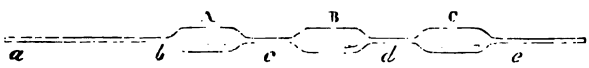


Fig. 100. — Analyse de l'acide hypochloreux gazeux.

de vérifier facilement et sans danger la composition en volumes du gaz hypochloreux. L'appareil producteur du gaz pur est mis en communication avec un tube capillaire portant sur son parcours plusieurs renflements. Pendant que l'acide hypochloreux circule dans ce tube, on chauffe la portion étranglée *ab*; la décomposition s'effectue sans pouvoir se propager, à cause du faible diamètre, et les ampoules se remplissent d'un *mélange de chlore et d'oxygène* facile à analyser par

absorption avec la potasse, après que l'on a détaché et fermé à la lampe les petits récipients A, B, C. On trouve ainsi 2 volumes de chlore pour 1 volume d'oxygène. Si de la densité 2,977 de l'acide hypochloreux nous retranchons 2,44, densité du chlore, la différence 0,537 est égale à la demi-densité de l'oxygène.

Une solution d'acide hypochloreux, à laquelle on peut toujours ramener le gaz par absorption avec de l'eau, se confond aisément avec de l'eau de chlore ou avec une solution d'acide chloreux. Ces trois liqueurs offrent, en effet, les mêmes propriétés oxydantes et décolorantes. La distinction est possible, en se fondant sur les propriétés suivantes :

1° L'acide arsénieux en solution aqueuse s'oxyde aux dépens du chlore et de l'acide hypochloreux, qui disparaissent avec leur pouvoir décolorant, en se transformant en acide chlorhydrique, tandis que l'acide chloreux résiste, au moins à froid.

2° Une solution de chlore agitée avec de l'argent en poudre fournit du chlorure d'argent sans dégagement d'oxygène, tandis que l'acide hypochloreux donne lieu à une production de bulles gazeuses facilement appréciables, pour peu que la solution contienne plus de 10 pour 100 de son volume de gaz décolorant.

3° D'après Walters, on peut encore reconnaître l'acide hypochloreux à côté du chlore par son action sur le mercure métallique, qui donne naissance à un oxychlorure jaune. En agitant la liqueur avec un excès de mercure, en traitant ensuite par l'acide chlorhydrique et en filtrant, la présence du mercure dans le liquide filtré décèlera celle de l'acide hypochloreux, et son poids permettra d'en calculer la dose. 1 atome de mercure correspond à 2 molécules d'acide hypochloreux. Le chlore libre ne gêne pas, puisqu'il donne avec un excès de mercure du sous-chlorure insoluble. Les chlorites et les chlorates agités avec du mercure en excès et de l'acide chlorhydrique donnent également du sous-chlorure. L'exactitude de cette méthode, employée comme moyen de dosage, laisse quelques doutes dans notre esprit.

Acide chlorique, $[Cl^2O^5]$ ou ClO^5.

L'acide chlorique n'est connu qu'en solutions aqueuses à l'état d'hydrate et en combinaison avec des bases. Il fut découvert par Berthollet et étudié par Gay-Lussac.

Si l'on dirige un courant rapide de chlore dans une solution concentrée de potasse, le liquide s'échauffe beaucoup, et lorsque la potasse se trouve saturée, il se sépare par refroidissement d'abondants feuillets cristallins de chlorate, tandis que l'eau mère retient du chlorure de potassium. Les autres bases alcalines ou alcalino-terreuses conduisent au

une résultat, si on laisse la liqueur s'échauffer et se saturer de chlore; mais dans ce cas le chlorate formé ne se sépare plus aussi bien que le sel de potasse, qui est très peu soluble dans l'eau. Balard admet avec raison que la première action du chlore sur les alcalis est la formation d'un chlorure et d'un hypochlorite métalliques; lorsque la liqueur tend à devenir acide par l'intervention d'un excès de chlore, la stabilité de l'acide hypochloreux se trouve très notablement amoindrie et l'hypochlorite se convertit en un mélange de chlorure et de chlorate. Cette seconde réaction est favorisée par une élévation de température. On aurait donc successivement

$$[Cl^2 + 2MHO = ClM + ClMO + H^2O], \qquad (1)$$
$$Cl^2 + 2(MOHO) = ClM + ClOMO + 2HO.$$

$$[3(ClMO) = ClO^3M + 2ClM], \qquad (2)$$
$$3ClOMO = ClO^3MO + 2ClM.$$

En additionnant terme à terme l'équation (1) multipliée par 3 et l'équation (2), et en éliminant les termes communs aux deux membres, on arrive à l'équation

$$Cl^6 + 6MHO = 5ClM + ClO^3M + 3H^2O,$$

qui représente l'effet final du chlore sur la solution concentrée de potasse, de soude ou de chaux. Avec les carbonates alcalins, la réaction est analogue; il se dégage en plus de l'acide carbonique.

Le peu de solubilité du chlorate de potasse, qui permet de le séparer facilement par cristallisation des chlorures alcalins, est la raison pour laquelle on préfère généralement passer par ce sel pour l'obtention des chlorates et de l'acide chlorique, malgré le prix relativement élevé de la potasse; seulement, comme la réaction précédente détruit les 5/6 de la potasse pour donner du chlorure de potassium, composé de peu de valeur, il y a avantage à préparer tout d'abord du chlorure de chaux (mélange de chlorure de calcium et d'hypochlorite de chaux) et à chauffer ensuite la solution avec du chlorure de potassium. On a

$$[3(Cl^2O \,.\, Ca_{\prime\prime}O) + 2ClK = 2ClO^3K + 3Cl^2Ca_{\prime\prime}],$$
$$3(ClO \,.\, CaO) + ClK = ClO^3KO + 3ClCa.$$

Par le refroidissement, le chlorure de calcium reste dissous, tandis que le chlorate de potasse cristallise.

Ce sel étant une fois isolé dans un état de pureté convenable, — il se trouve sous cette forme dans le commerce, — rien n'est plus facile que d'en séparer l'acide chlorique aqueux. En raison de sa solubilité dans l'eau, ainsi que *de celle de la plupart de ses* combinaisons salines, la potasse

ne peut être éliminée que par l'emploi de l'un des rares acides formant elle un composé insoluble. L'acide hydrofluosilicique, $SiFl^4.2FlH$, re le but, car il donne avec les sels de potasse solubles un précipité inso d'hydrofluosilicate de potasse, $SiFl^4.2FlK$. Malheureusement, ce pré est gélatineux et tellement transparent qu'il est presque impossib saisir le moment où la décomposition est complète et d'éviter l'add d'un excès d'acide fluosilicique, qui reste mélangé à l'acide chlo après filtration du sel potassique. Il vaut donc mieux se placer tou dans le cas d'un semblable excès, afin d'éviter de laisser de la po dans la solution. On filtre et on neutralise par de l'hydrate de baryt donne du chlorate de baryte soluble et de l'hydrofluosilicate de b insoluble, que l'on sépare; enfin le liquide barytique est *exacte* précipité par l'acide sulfurique, ce qui est toujours réalisable ave peu d'habitude[1]. Le liquide clair, décanté ou filtré, ne doit se tro ni par l'eau de baryte, ni par une goutte d'acide sulfurique; il ne tient alors plus que de l'acide chlorique dilué, que l'on évapore d vide, à la température ordinaire. Même avec ces précautions, il n'e possible de dépasser un certain degré de concentration sans amen décomposition. L'acide chlorique le plus concentré constitue un li demi-sirupeux, incolore et inodore, fortement acide. On admet gén ment, mais seulement par analogie, que ces solutions renferme monohydrate $[ClO^3H]$ ou ClO^5HO, de formule correspondant à celle chlorates $[ClO^3M]$ ou ClO^5MO. D'après Kæmmerer (*Poggen.* t. CXXXVIII, p. 399), l'acide chlorique peut être évaporé dans le vide *décomposition* jusqu'à ce que le résidu corresponde à la for $ClO^3H + 7H^2O$. La densité de cet hydrate à 14° est égale à 1 Lorsque la concentration est poussée plus loin et qu'il ne reste plu 4 5 molécules d'eau pour 1 molécule d'acide chlorique monohy le produit se décompose brusquement en dégageant beaucoup de

A — 20° l'acide concentré devient visqueux, mais ne se solidifie

La chaleur de formation de l'acide chlorique a été mesuré MM. Thomsen et Berthelot, en cherchant la chaleur développée pe sa réduction par l'acide sulfureux, en présence de l'eau.

On a trouvé

	Thomsen.	Berthelot.
$Cl^2.O^5.Aq.$	— 20480	— 25000
$Cl.O^3.H.Aq.$	+ 23940	+ 22500
$ClH.O^3.Aq.$	— 15380	— 16800
$ClK.O^3.$	— 9760	— 11000
$Cl.K.O^3.$	+ 95800	+ 94600

1. Les jeunes étudiants chimistes feront bien de s'exercer à ce genre de précipitati se présente fréquemment dans la pratique.

L'acide chlorique est donc formé avec absorption de chaleur, ce qui explique en partie son instabilité sous l'influence de la chaleur et des agents réducteurs.

Au-dessus de 40° il se décompose en chlore, oxygène et acide perchlorique :

$$[4(ClO^3H) = Cl^2 + 2ClO^4H + 3O + H^2O],$$
$$2ClO^5HO = Cl + ClO^7HO + O^5 + HO.$$

Il transforme facilement l'acide sulfureux en acide sulfurique, l'acide phosphoreux en acide phosphorique. On a

$$[ClO^3H + 3SO^2Aq = ClH + 3(SO^3Aq)],$$
$$ClO^5HO + 6SO^2Aq = ClH + 6(SO^3Aq).$$

L'hydrogène sulfuré est décomposé, du soufre se dépose en même temps qu'il se produit de l'acide chlorhydrique.

Un mélange d'acide chlorique et d'acide chlorhydrique constitue une véritable eau régale qui dégage du chlore naissant :

$$[ClO^3H + 5ClH = 6Cl + 3H^2O],$$
$$ClO^5HO + 5ClH = 6Cl + 6HO.$$

L'iode est converti en acide iodique. Le fer et le zinc décomposent l'eau avec dégagement d'hydrogène sous l'influence de l'acide étendu.

L'acide chlorique rougit, puis décolore la teinture de tournesol ; une solution concentrée étant versée sur un linge ou sur du papier en détermine l'inflammation si l'on dessèche sous l'influence de la chaleur.

Au moyen de réductions ménagées l'acide chlorique peut être converti en acide chloreux.

La composition de l'acide chlorique se déduit directement de celle des chlorates qui contiennent 3 atomes d'oxygène, pour 1 atome de chlore et de métal.

Dans les recherches analytiques, il convient également de transformer l'acide libre en chlorate de potasse que l'on caractérise facilement (voyez *Chlorates*).

Acide chloreux, $[Cl^2O^3]$ ou ClO^3.

Cet acide fut découvert par Millon, en 1843 (*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. VII, p. 298. *Mémoire sur les combinaisons oxygénées du chlore*).

Il reconnut d'abord que les gaz jaune-orangé, détonants et condensables par un mélange réfrigérant, qui se forment dans l'action de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique sur le chlorate de potasse, qu'il nous étudierons sous les noms d'*acide hypochlorique* et d'euchlor

tueuse que lorsqu'il s'est formé de l'acide azoteux ; or l'acide chlorique a précisément pour effet de faire disparaître cet acide azoteux, en le ramenant à l'état d'acide azotique, au fur et à mesure de son apparition.

Millon prépare l'acide chloreux en introduisant dans un ballon d'une capacité de 300 à 400 centimètres cubes, qu'on remplit presque jusqu'au col, un mélange d'acide tartrique, de chlorate de potasse, d'acide nitrique du commerce d'une densité égale à 1,327, et d'eau, dans les proportions suivantes :

Acide tartrique	1
Chlorate de potasse	4
Acide nitrique	6
Eau	8

On introduit d'abord l'acide tartrique et le chlorate, grossièrement mêlés, sans pulvérisation, et l'on verse ensuite l'acide nitrique et l'eau préalablement mélangés. On adapte le tube de dégagement ; le gaz séché sur du chlorure de calcium est conduit dans des flacons secs ou dans un appareil de Woolf contenant de l'eau. La réaction s'engage d'elle-même à + 25°, au bout de quelques instants ; au besoin on chauffe très doucement et de manière à ne pas dépasser 45 à 50°. L'opération est terminée quand le mélange se décolore ; l'acide chloreux est mêlé d'acide carbonique, mais il suffit sous cette forme à presque toutes les expériences que l'on peut tenter sur lui. Il se fait quelquefois des secousses dans l'appareil, mais elles ne prennent jamais le caractère d'explosions violentes. Pour obtenir l'acide chloreux exempt d'acide carbonique, on remplace l'acide tartrique par de l'acide arsénieux. Les proportions qu'il convient de prendre alors sont : acide arsénieux, 15 parties ; chlorate de potasse, 20 parties ; on les pulvérise finement ensemble, on en fait une pâte liquide avec de l'eau et on ajoute un mélange de 60 parties d'acide azotique et de 20 parties d'eau ; on procède pour le reste comme ci-dessus, en chauffant au bain-marie. L'acide nitrique doit être pur. Cette préparation n'offre pas grand danger ; il convient cependant, par mesure de prudence, de couvrir l'appareil avec des doubles de linge.

Schiel (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CIX p. 317) emploie un mélange de 2 parties de chlorate, 0,6 à 0, 8 parties de sucre de canne, 3 parties d'acide azotique d'une densité égale à 1,3 et de 3 à 4 parties d'eau.

Propriétés. — L'acide chloreux est un gaz d'un jaune verdâtre assez foncé ; son odeur rappelle celle du chlore et de l'acide hypochlorique ; il irrite fortement la gorge et les poumons. On ne peut le liquéfier sous l'influence d'un mélange de glace et de sel marin ; mais il se condense à des températures très basse. Il est soluble dans l'eau, qui, à la température ordinaire, en absorbe 5 à 6 fois (Millon), plus de 10 fois (Schiel)

[illegible] volume. La solution a une couleur jaune d'or foncé et une saveur [illegible] elle tache la peau en jaune au bout de quelques instants. Le gaz dissous a un pouvoir colorant très intense : quelques bulles suffisent pour donner à 1 litre d'eau une teinte appréciable. Sa densité est de 2,488 (Millon et Schiel). Au-dessus de 50° il se décompose avec explosion en donnant du chlore, de l'oxygène et une certaine proportion d'acide perchlorique : il détone également au contact du soufre, du sélénium, du tellure, du phosphore et de l'arsenic. L'iode le fait disparaître, en donnant du chlorure d'iode et de l'acide iodique (iodeux ?) ; le brome est sans action sur le gaz, ainsi que beaucoup de métaux : cuivre, plomb, étain, antimoine, argent, zinc, fer. Le mercure, au contraire, absorbe le gaz à la température ordinaire sans laisser de résidu. Au contact de la solution, la plupart des métaux forment des chlorures et des chlorates ; l'antimoine et les métaux précieux sont sans influence sur elle.

L'acide chloreux, gazeux ou dissous, se combine très lentement avec les bases alcalines et alcalino-terreuses ; il donne un chlorite comme produit unique. L'oxyde d'argent décompose immédiatement le gaz. Avec les chlorites alcalins on peut obtenir par double décomposition les autres chlorites, et notamment un chlorite de plomb insoluble.

L'acide chloreux décolore l'indigo et la teinture de tournesol et, en général, agit comme oxydant assez énergique. D'après Millon, l'acide chloreux dissous exposé à la lumière solaire se convertit en quelques heures en acide chlorique avec dégagement d'un peu de chlore et d'oxygène.

Le gaz, enfermé dans un flacon sec et insolé, se convertit en acide perchlorique, chlore et oxygène : l'acide perchlorique (anhydre ?) se dépose sur les parois du flacon en cristaux bien distincts. Si le flacon, exposé à la lumière solaire, est maintenu immergé dans un vase en verre, rempli d'eau à 20° au plus, au lieu d'acide perchlorique on obtient un liquide brun-rougeâtre, ruisselant sur les parois du flacon, décomposable par la chaleur sans explosion. Ce liquide, qui se convertit du reste en peu de jours en acide perchlorique, serait un composé défini, formé par l'union de 2 molécules d'acide perchlorique et de 1 molécule d'acide chloreux, $2Cl^2O^7 - Cl^2O^3$ (acide chloroperchlorique). C'est ainsi du moins qu'il se comporte à la saturation par les alcalis, qui le convertissent en un mélange de 2 molécules de perchlorate et de 1 molécule de chlorite.

On admet l'existence d'un hydrate d'acide chloreux correspondant aux chlorites, $[ClO^2H$ ou $Cl^2O^3H^2O]\,ClO^2HO$; mais en réalité cet hydrate n'il existe, est très instable et dans un état presque complet de dissociation à la température ordinaire. Une légère élévation de température suffit pour expulser le gaz dissous.

Analyse. — Millon a déterminé la composition du gaz chloreux en le faisant arriver dans un petit tube en verre rempli de cuivre métallique et pesé d'avance, que l'on chauffe sur une étendue de 7 à 8 centimètres : l'augmentation de poids fournit la quantité de gaz employée ; on y dose en outre par les méthodes ordinaires le chlore contenu à l'état de chlorure de cuivre. On trouve 60,15 pour 100 de chlore, ce qui conduit à la formule Cl^2O^3.

La densité du gaz 2,646 montre que 2 volumes de chlore unis à 3 volumes d'oxygène sont condensés en 3 volumes. Ce rapport est d'autant plus remarquable qu'il fait exception aux lois générales des condensations. Le caractère qui permet le mieux de distinguer l'acide chloreux du chlore et des autres composés oxygénés décolorants est son indifférence vis-à-vis de l'acide arsénieux à froid ; aussi décolore-t-il l'indigo, même en présence de l'acide arsénieux. Les solutions d'acide chloreux, additionnées de baryte non en excès, donnent avec les sels de plomb (nitrate) un précipité formé de feuillets cristallins jaune d'or (chlorite de plomb).

Acides chlorochloriques.

On connaît deux composés oxygénés du chlore qui peuvent être envisagés, d'après la manière dont ils réagissent sur les bases, comme des combinaisons d'acides chloreux et chlorique.

L'un, appelé *acide hypochlorique*, *deutoxyde de chlore*[1], se forme par l'action de l'acide sulfurique sur le chlorate de potasse. Il a été découvert et étudié presque en même temps, vers 1815, par H. Davy et par le comte de Stadion. Ce dernier reconnut, en outre, la formation concomitante de l'acide perchlorique, qui avait échappé à Davy.

L'acide hypochlorique ne doit être préparé qu'en petites quantités et avec une grande prudence, à cause des violentes explosions auxquelles on s'expose. Davy (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. I, p. 76) indique les précautions suivantes : Le chlorate de potasse sec en poudre est mêlé avec une petite quantité d'acide sulfurique ; ces deux substances sont malaxées ensemble avec une spatule en platine jusqu'à ce qu'elles forment une masse solide, d'une couleur orangée brillante, que l'on introduit dans une petite cornue en verre et que l'on chauffe doucement au bain-marie ; il se dégage un gaz jaune-verdâtre absorbable par l'eau. On ne doit pas employer plus de 2 à 3 grammes de chlorate de potasse ; la présence des matières organiques et combustibles est écartée soigneusement et l'eau du bain-marie n'est pas portée à l'ébullition.

1. Ce corps a aussi porté les noms d'*oxyde de chlore* et d'*acide chloreux*.

Le comte de Stadion indique également la nécessité d'opérer sur de petites quantités ; il fond préalablement le chlorate de potasse dans la cornue et ajoute l'acide sulfurique après refroidissement complet. L'action, n'ayant lieu qu'à la surface de contact de l'acide et de la masse saline figée, est peu violente ; il se dégage à une température convenable un gaz que l'on peut recueillir sur le mercure.

Gay-Lussac fait une pâte avec du chlorate de potasse et de l'acide sulfurique étendu de 1 1/2 partie d'eau et refroidi ; il en remplit un tube de verre d'environ 2 centimètres de diamètre sur 10 centimètres de hauteur. On y adapte un tube de dégagement. La pâte, sans être comprimée, doit remplir presque entièrement l'espace vide, sans toucher le bouchon ; on chauffe doucement au bain-marie.

Le procédé de Millon se rapproche beaucoup du précédent, mais en diffère par une précaution de plus, celle de bien refroidir l'acide sulfurique avant l'addition du chlorate. On emploie 15 à 20 grammes de chlorate pur, finement pulvérisé, pour 100 grammes d'acide. Celui-ci est refroidi dans un creuset de platine au moyen d'un mélange réfrigérant de glace et de sel ; on projette peu à peu le chlorate par petites portions, en remuant avec une baguette de verre. Le mélange rouge-brun foncé, de consistance épaisse, est introduit à l'aide d'un entonnoir dans un ballon qui ne doit être rempli qu'au tiers. On évite de mouiller le col par le liquide à l'endroit où le bouchon doit s'adapter. Le ballon est chauffé dans un bain-marie à parois métalliques ; la température est maintenue à 20° et ce n'est qu'à la fin qu'on peut monter jusqu'à 30° et même à 40°. Le gaz est recueilli, comme le chlore, dans des flacons secs ou dans de l'eau, et non sur le mercure qu'il attaquerait promptement.

Quelques soins que l'on apporte dans cette expérience, une explosion violente est toujours à craindre ; aussi est-il bon d'envelopper le vase de plusieurs doubles de linge qui plongent avec lui dans l'eau.

Cohn (*Journal für prakt. Chem.*, t. LXXXIII, p. 54) proscrit l'emploi des bouchons en liège et n'opère qu'à l'abri de la lumière.

Calvert et Davies ont publié (*Ann. der Chem. und Pharm*, t. CX, p. 344) un procédé qui fournit sans danger l'acide hypochlorique mélangé à de l'acide carbonique. On chauffe au bain-marie, à 70°, une fiole contenant un mélange de chlorate de potasse et d'un excès d'acide oxalique cristallisé ; les 5/6 du chlore du chlorate se dégagent sous la forme d'acide hypochlorique. On a

$$[ClO^3K + 2C^2H^2O^4 = \underbrace{C^2HKO^4}_{\text{Bioxalate de potasse.}} + ClO^2 + C^2O^4 + H^2O].$$

La réaction est cependant plus compliquée car il se forme aussi du perchlorate de potasse.

L'acide hypochlorique attaque le mercure, mais très lentement dans obscurité ; avec le soufre et le phosphore il détone violemment, en ıydant ces produits. Ses solutions aqueuses ont un pouvoir décolorant ès marqué. L'acide hypochlorique n'est pas réellement un acide : mis a présence des bases alcalines, il agit lentement sur elles et se convertit n un mélange d'équivalents égaux de chlorate et de chlorite, comme a montré Millon, sans former les combinaisons spéciales indiquées par lartens (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXI, p. 293).

Le gaz obtenu est souillé par du chlore et par de l'oxygène libres ; le ıul moyen de le purifier est fondé sur sa liquéfaction par le froid ; on : recoit dans un tube à essais entouré d'un mélange de glace et de el. Il faut retirer et changer le tube de temps en temps pour ne point iisser accumuler une trop grande quantité de ce liquide, dont les étonations sont dangereuses.

L'acide hypochlorique liquéfié est rouge, sa couleur rappelle celle du erchlorure de soufre ; il entre en ébullition à 20°. D'après Cohn ıa point d'ébullition serait beaucoup moins élevé. Sa vapeur est 'un vert fauve ; son odeur est suffocante, avec un caractère aromatique ırsqu'elle est diluée ; elle détone entre 60 et 63°. La lumière le écompose également ; l'eau en dissout à 4° jusqu'à 20 fois son olume. L'acide anhydre liquéfié, mis en contact avec de l'eau à zéro, ırme un hydrate jaune, solide, d'où l'on peut expulser le gaz intact ; acide sulfurique concentré et refroidi en dissout aussi environ 20 fois on poids.

La composition de l'acide hypochlorique a été déterminée par Davy t par Gay-Lussac, en faisant détoner le gaz et en analysant le mélange de hlore et d'oxygène obtenu. Il suffit, à cet effet, d'absorber le chlore par ne solution de potasse. On trouve ainsi sensiblement, avec le gaz pur, e rapport de 1 vol. de chlore pour 2 vol. d'oxygène. La densité de 'acide hypochlorique gazeux étant 2,315, il en résulte que la formule ClO^2 ou ClO^4 correspond à 2 volumes, puisque

$$2{,}315 - \underbrace{\frac{2{,}44}{2}}_{\text{Demi-densité du chlore.}} = \underbrace{1{,}095}_{\text{Densité de l'oxygène.}}.$$

Pour exécuter cette expérience sans danger, Gay-Lussac procède comme pour l'acide chloreux, et fait détoner dans un tube capillaire chauffé, à la suite duquel sont fixées des ampoules où se rendent les produits de la décomposition.

On peut diriger dans la solution aqueuse du gaz un courant d'acide sulfureux et, après réduction, doser l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique formés ; on a ainsi *le rapport du* chlore à l'oxygène.

Euchlorine. — Davy avait donné ce nom au gaz produit par l'action de l'acide chlorhydrique sur le chlorate de potasse, sans pouvoir fournir la preuve qu'il ne s'agissait pas d'un simple mélange de chlore et d'acide hypochlorique. En refroidissant, dans des tubes en U entourés de glace et de sel, le gaz obtenu par l'acide chlorhydrique, Millon a condensé à — 18° un liquide rouge dont les caractères sont analogues à ceux de l'acide hypochlorique. Cependant il ne bout qu'à 32°, détone à 7[illegible] et ne fournit pas avec la potasse la même proportion de chlorate; on obtient 2 équivalents de chlorate pour 1 équivalent de chlorite : ce qui conduit à la formule $[Cl^4O^{15} = 2(Cl^2O^5) + Cl^2O^5]$ ou Cl^3O^{15}. Cette manière de voir n'offre rien d'anormal.

Acide perchlorique, $[Cl^2O^7]$ ou ClO^7.

S'il était exact, comme le dit Millon, que l'acide chloreux sec se décomposé sous l'influence de la lumière en chlore, en oxygène et en acide perchlorique cristallisé, l'existence de ce corps à l'état anhydre serait établie, mais cette indication est accompagnée d'une assertion qui jette quelques doutes sur sa valeur : cet acide perchlorique résisterait à la chaleur d'un tube de verre chauffé au rouge sur une longueur de 40 centimètres.

Le perchlorate de potasse a été découvert en 1815 par le comte de Stadion dans le résidu de la préparation du gaz hypochlorique au moyen de l'acide sulfurique et du chlorate de potasse, résidu qui en renferme 0.28 du poids du chlorate employé. On peut l'en séparer facilement par des lavages et par des cristallisations dans l'eau, en raison de sa faible solubilité à froid. Le même auteur obtient ce sel au pôle positif dans l'électrolyse d'une solution de chlorate de potasse : l'oxygène, au lieu de se dégager, se fixe sur le sel initial. Il isola l'acide hydraté en distillant le perchlorate avec de l'acide sulfurique étendu d'un tiers d'eau, reconnut sa véritable composition et sa stabilité remarquable sous l'influence de la chaleur et des réactifs qui décomposent si facilement l'acide chlorique, tels que l'acide chlorhydrique, le zinc, les acides sulfureux et sulfhydrique, ainsi que les couleurs végétales (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. VIII, p. 411).

Sérullas (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XLV, p. 270, 1830; t. XLVI, p. 294 et 323) observa que l'acide chlorique, en se décomposant sous l'influence de la chaleur, fournit environ le tiers de son chlore sous la forme d'acide perchlorique ; du chlore et de l'oxygène se dégagent à partir d'un certain degré de concentration et il reste à la fin un liquide épais qui distille sans décomposition, et offre toutes les propriétés de l'acide perchlorique; il constata de plus la production abondante du

orate dans la décomposition pyrogénée du chlorate (première) et isola, sans en donner la composition, l'hydrate cristallisé e perchlorique, par la distillation de l'acide étendu avec un excès le sulfurique.

fin Roscoe publia (*Chem. News*, t. IV, p. 158; *Ann. der Chem. Pharm.*, t. CXXI, p. 346) une étude complète et importante composé intéressant.

modification suivante du procédé de Sérullas a paru la plus avan- se à l'habile chimiste de Manchester pour se procurer de grandes itités d'acide perchlorique étendu et pur : On fait bouillir du chlorate otasse avec de l'acide hydrofluosilicique obtenu par l'action de l'a- sulfurique sur un mélange de sable et de spath-fluor dans des cru- en grès. Pour 1 kilogr. de spath-fluor on emploie 600 grammes de rate. Sérullas fait réagir l'acide fluosilicique sur le perchlorate de sse; mais, comme il est nécessaire auparavant de décomposer par la eur le chlorate pour produire le premier sel, la méthode de oscoe constitue une simplification. Après refroidissement, le liquide est décanté et concentré à chaud; il se sépare une nouvelle dose de ilicate de potasse; on continue les décantations et les évaporations u'à ce qu'il apparaisse des fumées blanches d'acide perchlorique. A oment on distille et on recueille le produit condensé. La décompo- n du chlorate s'effectue tranquillement. Le liquide, débarrassé des es sulfurique et chlorhydrique qu'il peut contenir, par des additions enables de perchlorates de baryte et d'argent, est rectifié à nouveau. kilogrammes de chlorate de potasse fournissent ainsi 500 grammes ide hydraté pur et concentré, sous la forme d'un liquide oléagineux, e, incolore et assez semblable à l'acide sulfurique monohydraté.

endant cette distillation ou cette rectification, il passe d'abord de ide étendu d'eau; le thermomètre s'élève progressivement jus- 203°, température qui, pendant le reste de l'opération, se main- t constante ainsi que la composition du liquide; celle-ci ne corres- d néanmoins rigoureusement à aucune formule rationnelle. La for- le $[Cl\Theta^4H + 2H^2\Theta$ ou $\frac{1}{2}Cl^2\Theta^7 5H^2\Theta]$ $Cl\Theta^7 5HO$ exige 73,63 pour 100 cide monohydraté, $[Cl\Theta^4H]$ ou $Cl\Theta^7HO$, tandis que l'analyse n'en me que 72,8. Ce fait rapproche l'acide sirupeux bouillant à 203° des res hydrates d'acides (voyez *Hydrates d'acide azotique*).

L'acide hydraté $Cl^2\Theta^7 5H^2\Theta$, mélangé avec 4 fois son volume d'acide lfurique concentré et chauffé dans une cornue, donne lieu aux phéno- ènes suivants : Vers 110° on observe un commencement de décompo- tion; il se dégage des fumées blanches et lourdes, tandis qu'il se sépare, ans le ballon récipient, un liquide jaune, mobile, facile à condenser; a température s'élève peu à peu jusqu'à 200°, et il passe alors des gouttes

huileuses, épaisses, qui, en arrivant au contact du liquide jaune et mobile se concrètent aussitôt en une masse cristalline. Celle-ci étant soumise à une nouvelle distillation, en vue d'en séparer l'acide sulfurique, donne lieu à la répétition des mêmes phénomènes. A 110°, il passe de nouveau un liquide mobile et très fumant; puis, lorsque le thermomètre se rapproche de 200°, on voit apparaître les gouttes huileuses régénérant les cristaux au contact du liquide mobile plus volatil. Les cristaux se forment encore par l'addition d'une proportion convenable d'eau au même liquide mobile.

Ces phénomènes sont faciles à interpréter en tenant compte de la composition des trois produits qui se transforment ainsi les uns dans les autres : l'huile épaisse, bouillant vers 200° (203°), est, comme nous l'avons dit, un hydrate très voisin de la formule $[(Cl\Theta^4H + 2H^2\Theta)$ $Cl^2\Theta^7 5H^2\Theta]$; le liquide mobile représente l'acide perchlorique monohydraté $[Cl\Theta^4H$ ou $Cl^2\Theta^7H^2\Theta]$ ClO^7HO ; enfin les cristaux de Sérullas ont une composition intermédiaire $[(Cl\Theta^4H + H^2\Theta)$ ou $Cl^2\Theta^7 3H^2\Theta]ClO^7$. L'acide sulfurique convertit l'acide huileux $Cl^2\Theta^7 5H^2\Theta$ en acide sérullas $Cl^2\Theta^7 3H^2\Theta$. Sous l'influence de la chaleur, celui-ci se décompose en monohydrate $[Cl^2\Theta^7H^2\Theta$ ou $Cl\Theta^4H]$, qui distille à 110°, et en pentahydrate $[Cl^2\Theta^7 5H^2\Theta$ ou $Cl\Theta^4H + 2H^2\Theta]$, qui distille à 203°. On a :

$$2[Cl^2\Theta^7 3H^2\Theta] = Cl^2\Theta^7H^2\Theta + Cl^2\Theta^7 5H^2\Theta.$$

Les deux liquides se rencontrant dans le récipient de condensation, en proportions équivalentes, se recombinent et régénèrent les cristaux de Sérullas. On arrive donc à ce pentahydrate sirupeux soit en distillant de l'acide étendu, soit en distillant les cristaux de trihydrate.

L'*acide monohydraté* $[Cl^2\Theta^7H^2\Theta$ ou $Cl\Theta^4H]$ ClO^7HO est considéré comme le correspondant du perchlorate $[Cl^2\Theta^7M^2\Theta$ ou $Cl\Theta^4M]$ ClO^7MO. Il peut être préparé plus avantageusement par la distillation d'un mélange formé de 1 partie de perchlorate de potasse et de 4 parties d'acide sulfurique très concentré; on continue jusqu'à ce que les gouttes condensées cessent de se solidifier dans le récipient. 100 grammes de perchlorate donnent 14 grammes de cristaux souillés d'acide sulfurique. Le produit ainsi obtenu est fondu et versé dans une petite cornue que l'on chauffe avec précaution; à 110°, il se développe d'épaisses fumées blanches, à odeur de chlore, se condensant sous la forme d'un liquide mobile, jaunâtre ou tout à fait incolore si la distillation est bien ménagée.

On interrompt celle-ci dès qu'il se forme des cristaux dans le col de la cornue, ce qui indique l'arrivée de l'acide huileux.

Le liquide ainsi obtenu attire l'humidité de l'air avec tant d'énergie en répandant d'épaisses fumées blanches, qu'il est nécessaire de l'enfermer aussitôt dans des récipients à long col fermés à la lampe.

L'acide perchlorique monohydraté pur, ClO^4H, est un liquide incolore, une densité égale à 1,782 à 15°,5; projeté en gouttes dans de l'eau, fait entendre le bruit d'un fer rouge trempé et développe beaucoup de chaleur. Lorsqu'on laisse tomber une goutte de cet acide sur du papier, du bois ou sur toute autre matière organique, voire même du charbon de bois, il se produit une explosion lumineuse presque aussi violente que celle du chlorure d'azote. Il se laisse mélanger à l'alcool sans effet violent; la température s'élève, et en chauffant on forme de l'éther. Cette expérience cependant n'est pas tout à fait sans danger. M. Roscoe a vu se produire une violente explosion au moment où il laissait tomber une goutte de ce corps dans un creuset en porcelaine contenant 2 grammes d'alcool absolu. Avec l'éther anhydre, l'explosion a toujours lieu. Son action sur la peau est extrêmement corrosive, il provoque des eschares qui guérissent très lentement. L'acide perchlorique monohydraté ne peut être redistillé sans décomposition; sous l'influence de la chaleur, sa teinte devient de plus en plus foncée. A 75°, il commence à se décomposer; le thermomètre monte à 92° et reste quelque temps stationnaire, pendant qu'il se dégage des fumées blanches et un gaz jaune assez semblable à l'acide hypochlorique (acide chloroperchlorique?); il se condense en outre un peu de liquide rouge ayant la couleur du brome et contenant 94,77 pour 100 d'acide perchlorique, ClO^4H. En continuant à chauffer, Roscoe a vu survenir une violente explosion qui brisa le ballon condensateur; le liquide resté dans la cornue devint incolore et se solidifia en une masse cristalline de trihydrate,

$$ClO^4H + H^2O \text{ ou } Cl^2O^7 3H^2O.$$

L'acide monohydraté se décompose spontanément au bout de quelques jours, même dans l'obscurité, en se colorant de plus en plus et en finissant par détoner après 8 ou 15 jours.

Pour analyser ce corps, on en dissout un poids connu (1 gramme environ) dans de l'eau; on neutralise par un léger excès de carbonate de potasse et l'on ajoute de l'acide acétique jusqu'à réaction légèrement acide; le liquide est évaporé à sec au bain-marie, et le résidu de perchlorate, lavé à l'alcool absolu pour enlever l'acétate de potasse, est séché et pesé. Le perchlorate est mélangé à du peroxyde de fer pur et calciné dans un tube en verre peu fusible; on détermine la perte d'oxygène et le chlore du sel calciné, qui reste sous la forme de chlorure de potassium.

On a trouvé, pour 0gr,7840 d'acide 1gr,0800 de perchlorate de potasse = 0,7837 d'acide monohydraté; pour 0gr,9915 de perchlorate de potasse, la perte a été de 0gr,4570. *Le chlore* du résidu a exigé pour sa précipitation *0gr,7683 d'argent.*

L'*acide trihydraté* ou cristaux de Sérullas,

$$[ClO^4H . H^2O \text{ ou } Cl^2O^7 3H^2O]\ ClO^7 3HO,$$

a été décrit parfois comme acide monohydraté ou comme acide anhydre. On l'obtient pur, et quelquefois en cristaux de plusieurs centimètres de longueur, en ajoutant peu à peu de l'eau au composé précédent. Les cristaux sont souvent jaunes, mais ils se décolorent à la lumière. Ils répandent à l'air d'épaisses fumées blanches et tombent rapidement en déliquescence. Leur point de fusion est de 50°. La densité de l'acide fondu est 1,811 à 50° ; il se contracte beaucoup par la solidification.

L'acide perchlorique trihydraté se dissout dans l'eau avec élévation de température. Nous avons vu plus haut comment il se comporte sous l'influence de la chaleur. Bien qu'il n'agisse pas aussi énergiquement que le monohydrate sur les matières organiques, il peut encore enflammer le bois et le papier. Son analyse se fait de la même manière que celle du corps précédent.

L'acide perchlorique offre l'exemple très remarquable et peut-être unique d'un corps explosif et *très probablement* formé avec absorption de chaleur qui acquiert, par le fait de sa combinaison avec de l'eau et de sa dilution, une stabilité assez grande pour résister aux réducteurs les plus actifs, tels que l'acide sulfureux, l'hydrogène naissant, etc. Aussi sa chaleur de formation n'a-t-elle pu être déterminée jusqu'ici par les méthodes indirectes employées dans d'autres cas.

Composés oxygénés du brome.

La série d'oxydation du brome, bien que parallèle à celle du chlore, est beaucoup moins complète.

Aucun terme n'est connu à l'état anhydre.

L'existence des acides hypobromeux et bromique, Br^2O, Br^2O^5, est établie par celle de leurs hydrates ou de leurs sels.

L'acide hyperbromique aqueux, Br^2O^7Aq, a été signalé par deux auteurs seulement : Kæmmerer (*Journal für prakt. Chemie*, t. XC, p. 190), et Muir (*Chemical News*, t. XXIX, p. 80) ; encore ce dernier auteur s'est-il rétracté tout récemment (*Berichte der chem. Gesellsch.*, 1876, p. 1135). Il se formerait par l'action du brome sur les solutions d'acide perchlorique. Nous laisserons donc un gros point d'interrogation à l'actif de ce corps.

Les circonstances de production et les caractères chimiques des composés oxygénés du brome sont très voisins de ceux de leurs correspondants dans la série du chlore. On peut dire en général que la stabilité des oxydes du brome est moindre que celle des oxydes du chlore du

même type. Ceci s'accorde avec les faits et les données thermiques, bien que la loi inverse soit énoncée dans beaucoup de traités de chimie.

D'après Thomsen (*Berichte der chem. Gesellsch.*, 1873, p. 431), la chaleur de formation de l'acide bromique hydraté, à partir du brome liquide, de l'oxygène et de l'eau, est égale, pour une molécule, à

$$-57\,589\ (Br^2 . O^5 . Aq),$$

tandis que pour l'acide chlorique on a

$$-20\,477\ (Cl^2 . O^5 . Aq).$$

M. Berthelot, qui a repris cette question (*Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. X, p. 377, et (5), t. XIII, p. 19), a trouvé

$$-59\,600 \text{ pour } \underset{\text{Liquide.}}{(Br^2 . O^5 . Aq)}$$

et

$$-25\,000 \text{ pour } \underset{\text{Gazeux.}}{(Cl^2 . O^5 . Aq)}.$$

En ramenant la chaleur de formation de l'acide bromique au brome gazeux, on a (Berthelot, *loc. cit.*)

$$-42\,400 \text{ pour } \underset{\text{Gazeux.}}{(Br^2 . O^5 . Aq)}.$$

La chaleur absorbée serait donc deux fois plus forte pour l'acide bromique que pour l'acide chlorique

Avec l'acide hypobromeux, M. Berthelot trouve

Chaleur de formation $-13\,400$ pour $\underset{\text{Liquide.}}{(Br^2 . O . Aq)}$,

» » $-6\,200$ pour $\underset{\text{Gazeux.}}{(Br^2 . O . Aq)}$,

tandis que l'acide hypochloreux donne

$-5\,800$ pour $\underset{\text{Gazeux.}}{(Cl^2 . O . Aq)}$, (Berthelot)

$-8\,600$ pour $(Cl^2 . O . Aq)$. (Thomsen)

Acide hypobromeux, $[Br^2 O Aq]$ $BrO Aq$.

L'existence de ce corps a été rendue très probable par les expériences de Balard (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXII, p. 337). Il constata, en effet, que le brome, mis en contact avec des solutions alcalines étendues, perd sa couleur et son odeur sans dégagement d'oxygène; le

liquide, traité par un acide faible, régénère du brome libre ; en d'autres termes, il se comporte à la manière des chlorures décolorants ou chlorures de bases. Löwig (*Pogg. Ann.*, t. XIV, p. 185), Fritzsche (*Jour. für prakt. Chem.*, t. XXIV, 291), Gay-Lussac (*Comptes rendus*, t. XIV, p. 951), et enfin W. Dancer (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXV, p. 237), se sont occupés de cette question. Ce dernier est arrivé à isoler l'acide hypobromeux étendu.

En versant du brome dans une solution concentrée de potasse caustique, il ne se forme que du bromure et du bromate ; la solution n'a pas de propriétés décolorantes. Avec la potasse étendue ou une solution de carbonate de soude ou de phosphate de soude, le brome est absorbé et le liquide jaune réagit sur les couleurs végétales ; soumis à l'ébullition, il dégage du brome, se décolore et perd son activité oxydante. La chaux hydratée en poudre absorbe le brome, avec production d'une poudre brun-rouge, qui se décolore presque entièrement au contact de l'eau et offre quelques-uns des caractères des hypochlorites ; cependant, avec les acides chlorhydrique, sulfurique et azotique très étendus, la liqueur ne fournit que du brome libre. Une solution concentrée d'hypobromite de chaux, traitée par un courant d'acide carbonique, met également du brome en liberté ; si, au contraire, elle est très étendue et le courant d'acide carbonique très lent, elle donne, par la distillation dans le vide, un liquide contenant du brome et de l'acide hypobromeux.

Un procédé plus avantageux consiste à agiter avec de l'eau de brome une solution de nitrate d'argent ou de nitrate mercurique (Schœnbein), et à distiller dans le vide. Il passe un liquide aqueux, de couleur jaune paille, acide et très décolorant. Une température de 60° le détruit avec mise en liberté de brome.

L'analyse s'effectue au moyen d'un excès d'acide sulfureux pur ; on dose l'acide bromhydrique et l'acide sulfurique formés, par les méthodes connues (à l'état de bromure d'argent et de sulfate de baryte). Les résultats conduisent au rapport $Br^2 : O$. On constate également que la moitié environ du brome employé est converti en acide hypobromeux :

$$[2\,(Az\,O^5\,Ag) + Br^2 + Aq = 2\,Br\,Ag + Br^2\,O\,Aq + Az^2\,O^5\,Aq],$$
$$Az\,O^5\,Ag\,O + Br^2 + Aq = Az\,O^5\,Aq + Br\,Ag + Br\,O\,Aq.$$

rate d'argent peut être remplacé dans cette expérience par l'oxyde que délayé dans de l'eau.

ésence de l'eau, le brome et l'oxyde d'argent donnent également obromite d'argent et du bromure ; mais le premier sel se décompose rapidement avec dégagement d'oxygène et précipitation de bromure

Le brome et l'oxyde de mercure sec en excès semblent réagir l'un sur autre et donner de l'hypobromite de mercure ; cependant il se dégage beaucoup d'oxygène. Avec excès de brome on n'obtient que du bromure et de l'oxygène.

Tous les essais dirigés en vue d'isoler l'acide hypobromeux anhydre ont échoué ; l'ensemble des faits connus, la facilité avec laquelle, bien que dissous, il se détruit spontanément ou sous l'influence d'une légère élévation de température (30° à 60°), lorsqu'il est plus ou moins concentré, prouvent qu'il est extrêmement instable ; l'expérience suivante tend à établir qu'il est explosif.

On connaît une combinaison d'acide acétique anhydre et d'acide hypochloreux anhydre, formée par synthèse directe et qui offre la plupart des propriétés chimiques de l'acide hypochloreux lui-même. Cette combinaison, traitée avec ménagement par du brome, laisse dégager du chlore en même temps que le brome disparaît ; il se forme un liquide jaune clair qui détone spontanément au bout de quelque temps, et représente très probablement un composé d'acides acétique et hypobromeux anhydres.

Acide bromique, $[Br^2O^5Aq]$ BrO^5Aq.

L'acide bromique prend aisément naissance sous la forme de sels dans l'action du brome sur les alcalis concentrés ou sur l'eau de baryte :

$$\left\{\begin{array}{l} Br^6 + 6KH\Theta = 5BrK + BrO^5K + 3H^2\Theta, \\ Br^{12} + 6(Ba_{\prime\prime}H^2O^2) = 5(Br^2Ba_{\prime\prime}) + (BrO^3)^2Ba_{\prime\prime} + 6H^2\Theta. \end{array}\right\}$$

$$\begin{array}{l} Br^6 + 6KOHO = 5BrK + BrO^5KO + 6HO \\ Br^6 + 6BaOHO = 5BrBa + BrO^5BaO + 6HO. \end{array}$$

Les bromates, surtout celui de baryte, se séparent aisément des bromures, en raison de leur peu de solubilité ; il est également facile de convertir le bromate de potasse en sel barytique par une double décomposition avec une quantité équivalente d'acétate de baryte (167 parties de bromate pour 127.5 d'acétate sec). Le bromate de baryte est délayé dans l'eau et mis en digestion à une température peu élevée avec une quantité correspondante d'acide sulfurique (200 parties de sel broyé finement pour 50 parties d'acide sulfurique concentré). Le liquide décanté est débarrassé d'un petit excès d'acide sulfurique par précipitation, au moyen de l'eau de baryte, décanté à nouveau et concentré.

On obtient directement de l'acide bromique aqueux en décomposant une solution d'acide hypochloreux par du brome :

$$[5(Cl^2OAq) + Br^2 = Br^2O^5Aq + 10Cl],$$

ou bien en traitant le bromate d'argent par du brome,

$$[5(Br^2O^5 . Ag^2O) + 12Br + Aq = 6(Br^2O^5Aq) + 10BrAg].$$
$$5BrO^5AgO + 6Br + Aq = 6(BrO^5Aq) + 5BrAg.$$

L'acide bromique peut être amené par concentration à une consistance demi-sirupeuse ; il constitue alors un liquide incolore, de saveur fortement acide, qui se décompose déjà vers 100° en brome et en oxygène. Il est facilement réduit par l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré, le zinc, les hydracides.

On détermine sa composition par réduction au moyen d'une solution d'acide sulfureux pur, en dosant l'acide bromhydrique et l'acide sulfurique produits, ce qui donne le rapport du brome à l'oxygène :

$$[Br^2O^5Aq + 6SO^2Aq + H^2O = 2BrHAq + 6SO^3Aq].$$

L'analyse d'un bromate conduit à la capacité de saturation.

Pour les moyens de reconnaître l'acide bromique nous renvoyons aux bromates, formes sous lesquelles il peut toujours être facilement ramené par saturation.

Données thermiques concernant la formation de l'acide bromique. — D'après Thomsen, on a

$$(Br^2 . O^5 . H . Aq) = + 5\,384, + 12\,420,$$
$$(BrHAq . O^5) = - 22\,992, - 15\,960,$$
$$(Br^2 . O^5 . Aq) = - 57\,589, - 43\,520\,^1.$$

D'après Berthelot,

$$(BrHAq . O^5) = - 15\,500,$$
$$(Br^2 . O^5 . Aq \text{ Liquide}) = - 49\,600,$$
$$(Br^2 . O^5 . Aq \text{ Gazeux}) = - 42\,400.$$

Acide perbromique, $[Br^2O^7Aq]$ ou BrO^7Aq ?.

ès Kæmmerer (*loc. cit.*), l'acide perchlorique est transformé par ' en chlore et en acide perbromique, que l'on peut concentrer marie et amener à l'état de liquide sirupeux. Il offrirait les difficultés de réduction que l'acide perchlorique.

'en a publié à ce sujet deux séries de nombres ; la première dans les *Berichte* de 'xx . 1. ...nde se trouve dans les *Berichte* de la même année, page 1534. C'est la elle s'accorde avec les nombres de M. Berthelot.

Combinaisons du brome avec le chlore.

ı n'avons que des renseignements très incomplets sur les chlo-
le brome, au point de vue de leur composition et de leurs proprié-
que l'on peut affirmer, c'est qu'il en existe au moins un.
nélangeant volumes égaux d'eau de brome à 1 pour 100 et d'eau
ı de chlore, il se forme un liquide jaune pâle, qui redevient rouge
influence de certaines substances qui se combinent au chlore ou
ıydées par lui (soufre, acide sulfureux, quelques métaux, bioxyde
ı, acide oxalique). L'éther enlève le produit jaune (chlorure de
?) à l'eau. (Schœnbein, *Journal für prakt. Chem.*, t. LXXXVIII,
.)
hlorure de brome obtenu en dirigeant un courant de chlore sec
lu brome constitue un liquide jaune-rougeâtre, très volatil, à
suffocante et irritante; il paraît se dissoudre dans l'eau sans dé-
sition et donner une solution jaune. A basse température, il se
t un hydrate cristallin. Les hydrates alcalins donnent avec lui du
re et du bromate.

Composés oxygénés de l'iode.

termes les mieux connus de la série d'oxydation de l'iode sont
ides iodique et periodique, correspondant aux acides chlorique
chlorique.
ide iodeux, dont l'existence était rendue probable par celle de
naisons dans lesquelles il entre, a été récemment isolé par
ier.
ide hypoiodeux est si instable et se transforme si facilement en
iodique, qu'on n'a pu que l'entrevoir.
in Millon et Kæmmerer ont décrit, sous les noms de *peroxyde*
, d'*acide sous-hypoiodique* et d'*oxyde iodique* un certain
e de termes intermédiaires, venant se placer entre l'acide iodeux
acides iodique et periodique.
données thermiques concernant la formation des acides iodique et
ique ont été mesurées par MM. Berthelot et Thomsen.
a pour l'acide iodique :

$(I^2 . O^5 . Aq)$ solide. . . . . + 43060 (Thomsen),

$(I^2 . O^5 . Aq)$ solide. . . . . + 45200 (Berthelot),

$(I^2O^5 . Aq)$ solide. . . . . — 1900 (Ditte),

[illegible] . . . . . — [illegible] Thomsen.

[illegible] . . . . . — [illegible] Berthelot.

[illegible] . . . . . — [illegible] Berthelot ;

pour l'acide periodique :

[illegible] . . . — [illegible] Thomsen.

D'après M. Berthelot, l'acide hypoiodeux dissous serait formé, avec absorption de chaleur, à partir de l'iode solide, de l'oxygène et de l'eau. On aurait

$$I^2 . O . Aq \ldots\ldots — (450 — x).$$

Acide hypoiodeux. I^2O Aq.

Lorsqu'on ajoute, par fractions successives, de l'iode à de la potasse étendue, en écrasant l'iode avec un malaxeur convenable, chaque addition donne lieu à un abaissement de température suivi aussitôt d'un réchauffement ; comme, d'un autre côté, la dissolution de l'iode dans l'iodure de potassium ou dans l'acide iodhydrique répond à un effet thermique nul, M. Berthelot pense que l'abaissement de température qu'il a constaté ne doit pas être attribué au changement d'état de l'iode, mais à la formation préalable d'acide hypoiodeux accomplie avec absorption de chaleur. Ce serait un exemple d'une réaction directe endothermique et qui offrirait de l'intérêt à ce point de vue.

Cependant si l'iode en se dissolvant dans l'acide iodhydrique ne donne aucun phénomène calorifique appréciable, cela peut tenir à une compensation de deux effets inverses : refroidissement dû au changement d'état ; échauffement dû à la combinaison de l'iode avec l'acide iodhydrique.

Les conclusions thermiques en faveur de la production préalable de l'acide hypoiodeux trouvent un appui dans les observations de Schœnbein. L'iode dissous dans un alcali étendu donne, au premier moment, une solution jaune safrané, bleuissant l'amidon, dégageant de l'oxygène au contact de l'eau oxygénée et jouissant de propriétés décolorantes. Une [illegible]tion d'hypochlorite de soude mise en contact avec une solution alcali[illegible]e d'iodure de potassium se comporte de même. D'après Lenssen e[illegible]enthal, il se formerait de l'acide hypoiodeux par l'action de l'eau su[illegible]ichlorure d'iode. Ce fait ne nous paraît pas exact (voyez *Chlorure* [illegible] *de*).

enbein (*Journal für prakt. Chemie*, t. LXXXIV, p. 385; Lenssen venthal, *ibid.*, t. LXXXVI, p. 216; Berthelot, *Ann. de Chim. et de* , (5), t. XIII, p. 20.)

Acide iodeux, $[I^2O^3]\ IO^3$.

icide iodeux se trouve en combinaison avec 3 molécules d'acide que anhydre dans l'acétate d'iode, $(C^2H^3O)^3IO^3$ ou $3(C^4H^6O^3).I^2O^3$, s cristallisé en volumineux prismes incolores et transparents, que n décompose immédiatement en acide acétique hydraté, en iode et en le iodique. En faisant passer un courant d'oxygène sec, ozonisé par fluve, sur de l'iode sec, le courant gazeux entraîne une poussière très ue, qui se dépose en légers flocons jaunes; pour les arrêter, on dirige gaz au sortir du récipient à iode dans un long tube renfermant une irale en platine. Ces flocons offrent la composition de l'acide iodeux; au les décompose en iode et en acide iodique (Ogier).

Acide iodique, $[I^2O^5]\ IO^5$.

Découvert par Gay-Lussac dans son beau travail sur l'iode, l'acide iodique a fait l'objet des études d'un grand nombre de chimistes, notamment de Sérullas, Mitscherlich, Rammelsberg, Millon et en dernier lieu de M. Ditte.

On l'obtient facilement anhydre et hydraté. Les conditions de sa formation sont plus variées que pour les acides correspondants du brome et du chlore; les phénomènes thermiques qui l'accompagnent rendent compte de ces différences.

L'acide iodique prend naissance toutes les fois que l'on dissout de l'iode dans une lessive alcaline caustique de potasse, de soude ou encore de baryte; la réaction se formule comme celles du chlore et du brome sur les alcalis :

$$[I^6 + 6KHO = IO^5K + 5IK + 3H^2O],$$
$$I^6 + 6KOHO = IO^5KO + 5IK + 6HO.$$

Ce procédé n'est pas avantageux, puisque l'on transforme les 5/6 de l'iode en iodure.

L'acide nitrique fumant, exempt de vapeurs nitreuses et d'une densité de 1,5, oxyde l'iode et le convertit en acide iodique; l'opération est longue et doit se faire dans une cornue pour éviter la perte par volatilisation. Il convient aussi de décanter l'acide nitrique lorsqu'il a cessé d'être concentré. forme *sous laquelle il* n'agit plus. La poudre cristal-

line qui se dépose est séparée par décantation, desséchée et purifiée par cristallisations dans l'eau.

Un des procédés les plus avantageux pour préparer de grandes quantités d'acide iodique est celui qu'a indiqué Millon; il est fondé sur l'action de l'iode sur le chlorate de potasse, ou plutôt sur l'acide chlorique. Si à une solution aqueuse de chlorate de potasse, acidulée par quelques gouttes d'acide nitrique, on ajoute une proportion d'iode équivalente à celle du chlore du chlorate, l'iode déplace tout le chlore, qui se dégage, et forme de l'iodate de potasse. En réalité, l'action se passe sur la petite quantité d'acide chlorique mise en liberté par l'acide nitrique et qui se renouvelle constamment par de nouveaux déplacements dus à l'influence de l'acide iodique :

$$[ClO^5K + I = IO^5K + Cl],$$
$$ClO^5KO + I = IO^5KO + Cl.$$

Dans un ballon de verre, d'une capacité suffisante, on introduit les proportions suivantes :

Iode	80	grammes.
Chlorate de potasse	75	—
Acide nitrique	1	—
Eau	400	—

On porte ensuite le ballon à l'ébullition, puis on le retire du feu dès que le chlore commence à se dégager abondamment. Si, au lieu de chauffer, on opère à froid, on peut arriver à dissoudre tout l'iode sans qu'il se dégage de chlore ; en effet, le chlore déplacé oxyde l'iode en présence de l'eau et fournit de l'acide iodique et de l'acide chlorhydrique:

$$Cl^{10} + 5H^2O + I^2 = 10ClH + I^2O^5,$$

d'où il résulte que l'on peut diminuer la proportion du chlorate, car on a

$$[10(ClO^5K) + I^2 + 5H^2O = 10ClH + 10(IO^5K) \text{ ou } 5(I^2O^5K^2O) + I^2O^5],$$
$$10(ClO^5KO) + I^2 + 10HO = 10ClH + 10(IO^5KO) + 2IO^5.$$

Le liquide, neutralisé avec de l'eau de baryte, est précipité par un léger excès d'une solution concentrée de chlorure de baryum ou de nitrate de baryte ; il se sépare de l'iodate de baryte très peu soluble, qu'on lave deux ou trois fois par décantation et qu'on fait bouillir durant une demi-heure avec 40 grammes d'acide sulfurique étendu de 150 grammes d'eau (pour les proportions indiquées ci-dessus). On filtre, on évapore et on laisse cristalliser l'acide iodique, qui se dépose par refroidissement. Il retient toujours un peu d'acide sulfurique, dont on le débarrasse en

solvant les cristaux dans l'eau et en faisant bouillir avec un peu date de baryte. Le liquide décanté est évaporé à sec et le résidu pul- sé est chauffé tant qu'il répand des vapeurs blanches, puis redissous mené à cristallisation. L'acide iodique ainsi purifié ne se dépose plus gros cristaux comme au début, lorsqu'il contenait un peu d'acide lorique, mais en croûtes cristallines.

On a proposé de préparer directement l'acide iodique par l'action du lore sur l'iode mis en suspension dans l'eau. La transformation en ide iodique est à peu près complète si l'on opère en présence de beau- up d'eau ; si, au contraire, l'acide chlorhydrique, qui se forme en quan- ités croissantes, peut atteindre un degré de concentration suffisant, il réagit sur l'acide iodique en donnant du chlorhydrate de protochlorure l'iode ICl . ClH stable en présence de l'eau et il s'établit un équilibre ntre l'acide chlorhydrique et l'acide iodique.

L'acide cristallisé ou cristallin obtenu par l'évaporation des solutions aqueuses est un monohydrate, dont nous parlerons tout à l'heure. Chauffé vers 170° et au-dessous de 300°, il perd son eau et donne l'acide anhydre.

L'*acide iodique anhydre*, $[I^2O^2]IO^5$, se présente sous la forme d'une poudre blanche, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, le sul- fure de carbone, le chloroforme, les carbures liquides. La densité à zéro est égale à 4,487. La chaleur le décompose vers 300° en iode et en oxy- gène (Ditte) ; d'après Millon, il résisterait bien au-dessus de 350°.

Le *monohydrate d'acide iodique*, $[IO^5H$ ou $I^2O^5H^2O]IO^5HO$, est un corps solide, incolore, transparent, formant des cristaux qui dérivent d'un prisme rhomboïdal droit ; il est soluble dans l'eau, sans élévation sensible de température, en donnant un liquide limpide et lourd, bouil- lant à 104° et d'une densité égale à 2,842 à 12°,5 ; il est peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de car- bone et les essences hydrocarbonées. La densité de l'acide monohydraté est égale à 4,629 à 0°. Millon a observé qu'à 130°, ou dans le vide sec vers 35°, l'acide m nohydraté ne perd que les 2/3 de son eau d'hydrata- tion et que pour chasser le reste il faut porter la température au-dessus de 170°. Il a été ainsi amené à admettre l'existence de deux hydrates distincts, $[IO^5H$ ou $I^2O^5H^2O]IO^5HO$ et $[3(I^2O^5)H^2O]3(IO^5)HO$. M. Ditte a constaté que, quelle que soit la quantité d'acide anhydre que l'on mélange à l'acide monohydraté, la tension de la vapeur d'eau est toujours la même pour une même température ; que, par conséquent, elle est indépen- dante de la quantité d'acide anhydre et égale à la tension de l'acide monohydraté ; il pense, d'après cela, que l'hydrate $3I^2O^5 . H^2O$ n'existe pas et que l'acide monohydraté est la seule combinaison de l'acide iodi- que avec l'eau. Cependant Millon a montré que l'alcool à 35° Baumé dissout près de la moitié de son poids d'acide monohydraté ; que l'acide anhydre

est également assez soluble dans ce liquide, tandis que l'acide à 1/3 de molécule d'eau y est presque insoluble. L'alcool absolu ne dissout l'acide iodique sous aucun état et fait passer l'acide monohydraté au second degré d'hydratation. Ce point reste donc douteux et réclame de nouvelles expériences, avant qu'on puisse admettre l'inexactitude des observations de Millon.

Kæmmerer (*Poggendorff's Ann.*, t. CXXXVIII, p. 400) croit à l'existence de plusieurs hydrates de l'acide iodique et de l'acide chlorique, notamment des hydrates

$$2(I\Theta^3H) + 9H^2\Theta \quad \text{et} \quad (I\Theta^3H) + 7H^2\Theta.$$

Les divers hydrates d'acide iodique auraient le même volume atomique que les composés correspondants de l'acide chlorique. Ces questions réclament de nouvelles recherches.

Propriétés chimiques. — L'acide iodique anhydre ou hydraté est un oxydant énergique.

L'acide anhydre est réduit à 250° par l'hydrogène, sous une pression de 2 atmosphères environ, ou à la pression ordinaire en présence de la mousse de platine.

L'oxyde de carbone se transforme à son contact en acide carbonique, et la réaction, une fois commencée en un point sous l'influence de la chaleur, développe assez de chaleur pour continuer par elle-même.

L'acide sulfureux à une douce température donne des vapeurs d'iode et de l'acide sulfurique anhydre. L'action de l'hydrogène sulfuré est énergique, commence à froid et développe beaucoup de chaleur; on obtient de l'iode, du soufre, de l'eau et de l'acide iodhydrique. Avec l'acide chlorhydrique il se forme immédiatement de l'eau et du trichlorure d'iode. Sous l'influence d'une température peu élevée, l'ammoniaque sèche réagit sur l'acide iodique anhydre, en produisant de l'eau, de l'azote et de l'iode.

Les solutions concentrées d'acide iodique sont réduites par la plupart des métalloïdes, avec mise en liberté d'iode.

Le phosphore ordinaire et le phosphore rouge sont immédiatement attaqués, avec production d'acide phosphorique; l'arsenic en poudre se transforme de même en acide arsénique. Les diverses variétés du carbone sont converties en acide carbonique à des températures variant entre 160° et 260°, sauf le diamant, qui résiste absolument, même à 260°. Le bore amorphe réagit à 40° environ; le bore cristallisé vers 200°. Le silicium amorphe et cristallisé est attaqué vers 250°; à 150° le soufre et le sélénium donnent de l'acide sulfurique ou de l'acide sélénieux. L'acétylène à 220° est converti en eau et en acide carbonique; en même

ns il se forme un peu d'acide acétique (Ditte, *Bull. de la Soc. chim.*, III, p. 318).

Millon paraît avoir étudié avec soin l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide iodique (*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XII, p. 336). A la température voisine de son point d'ébullition l'acide sulfurique dissout environ 1/5 de son poids d'acide iodique ; si l'on continue à chauffer, il se fait un dégagement abondant d'oxygène pur sans mélange d'iode ; la liqueur se colore en jaune foncé, puis au bout de 20 à 25 minutes elle passe au vert et l'iode se dégage en même temps que l'oxygène, jusqu'à destruction complète de l'acide iodique. Si, dès que l'acide iodique est entré en dissolution et avant que le dégagement d'oxygène n'apparaisse, on laisse refroidir, sous une cloche et à l'abri de l'humidité, le creuset en platine où se fait l'opération, il se forme un dépôt pulvérulent, nacré, qui, séparé par décantation et égoutté sur une brique poreuse sèche, a donné des nombres correspondant à la formule

$$3(SO^3) + I^2O^5 + 2H^2O.$$

Ces composés se détruisent facilement par l'eau.

Avec un acide sulfurique à 3 molécules d'eau, $SO^3 3H^2O$, le dépôt correspondait à la formule $3SO^3 + I^2O^5 + 10H^2O$. Lorsqu'on dégage l'oxygène pendant 20 à 25 minutes, en s'arrêtant au moment où l'iode commence à apparaître, ou bien encore en volatilisant beaucoup d'iode, on arrive à une série de produits différents des précédents, et que nous étudierons plus loin sous les noms d'*acides hypoiodique* et *sous-hypoiodique*.

Analyse. — La composition de l'acide iodique se déduit de l'analyse des iodates. On peut aussi calciner un poids connu d'acide iodique anhydre dans un tube contenant une colonne de chaux pour absorber l'iode ; la perte de poids donne l'oxygène éliminé.

Pour les caractères analytiques nous renvoyons aux iodates, qui sont faciles à obtenir par la saturation de l'acide.

Acide periodique, $[I^2O^7Aq]$ IO^7Aq.

La formation de l'hyperiodate de soude a été observée pour la première fois, vers 1853, par Ammermüller et Magnus, pendant la préparation de l'iodate de soude par le procédé Liebig (courant de chlore dans de l'eau tenant de l'iode en suspension, saturation par le carbonate de soude et traitement subséquent au chlore). Les conditions essentielles de la production de ce sel sont, en effet, l'action du chlore sur une solution alcaline d'iodate de soude ; en chauffant légèrement, l'hyperiodate

de soude prend naissance et se précipite en cristaux, en raison de sa faible solubilité (Ammermüller et Magnus, *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. LIII, p. 92).

Les proportions les plus convenables pour obtenir ce sel sont, d'après Langlois (*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XXXIV, p. 257), parties égales d'hydrate de soude et d'iodate de soude. On fait dissoudre d'abord l'hydrate de soude, on ajoute l'iodate de soude; la solution, qui doit être très concentrée, est introduite, après filtration, dans un ballon de verre chauffé au bain-marie bouillant, puis on fait passer le courant de chlore. La réaction a lieu rapidement et chaque bulle de chlore est suivie d'un dépôt d'hyperiodate de soude. C'est avec ce sel que l'on prépare par double décomposition les hyperiodates d'argent et de plomb, servant eux-mêmes à l'obtention de l'acide hyperiodique. L'hyperiodate de soude, dont la composition répond à la formule

$$[I^2O^7 2Na^2O 3H^2O \text{ ou } IO^6Na^2H^3]\ IO^7 2NaO 3HO,$$

est peu soluble dans l'eau pure, mais il s'y dissout très bien à l'aide de quelques gouttes d'acide nitrique exempt d'acide azoteux. Le nitrate d'argent ou de plomb précipite cette liqueur, avec formation d'un hyperiodate d'argent ou de plomb insoluble.

L'hyperiodate d'argent ainsi obtenu a pour composition $[I^2O^7 2Ag^2O 3H^2O]\ IO^7 2AgO 3HO$; il se dissout facilement dans l'acide nitrique et la solution évaporée au bain-marie laisse déposer, pendant la concentration, des cristaux jaune-orangé d'hyperiodate monobasique et anhydre, $[I^2O^7Ag^2O$ ou $IO^6Ag]$, IO^7AgO. Enfin, ce dernier sel cède à l'eau distillée froide de l'acide hyperiodique pur, que l'on peut d'abord concentrer à 100°, en terminant dans le vide sec; on obtient ainsi des cristaux purs et sans mélange d'acide iodique.

L'hyperiodate de plomb, $[I^2O^7 3Pb_2O 2H^2O]\ IO^7 3PbO 2HO$, décomposé par l'acide sulfurique étendu, fournit aussi de l'acide periodique, mais ce dernier est toujours mélangé d'un peu d'acide iodique.

L'iodate de baryte chauffé convenablement se convertit en hyperiodate (Rammelsberg).

L'acide hyperiodique cristallisé renferme 5 molécules ou 5 équivalents d'eau, qui peuvent être remplacées dans certaines combinaisons par 5 molécules ou équivalents de bases; ainsi le sel barytique obtenu par la calcination des iodates a pour formule $[I^2O^7 5Ba_2O]\ IO^7 5BaO$; dans d'autres sels la substitution n'est que partielle.

Il est solide, en cristaux prismatiques, rhomboïdaux, très déliquescents; à 130° ils entrent en fusion et entre 200 et 210° ils perdent toute leur eau et de plus 2 atomes ou équivalents d'oxygène et il r

l'acide iodique. L'acide hyperiodique ne peut donc se déshydrater ns être en même temps ramené à un degré inférieur d'oxydation. Il est u soluble dans l'alcool concentré et dans l'éther, qui le réduisent peu peu en acide iodique. Les acides sulfureux, sulfhydrique, chlorhyrique le décomposent instantanément. Le tannin précipite ses solutions, ndis qu'il est sans action sur celles de l'acide iodique.

La composition de l'acide periodique se déduit de l'analyse du sel l'argent.

Pour les caractères analytiques, voyez *Periodates*.

Acide hypoiodique, $[IO^2]\ IO^4$; acide sous-hypoiodique de Millon, $[I^{10}O^{19}]\ I^5O^{19}$; acide sous-hypoiodique de Kæmmerer, $[I^6O^{13}]\ I^3O^{13}$.

Millon (*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XII, p. 330 et suivantes), et lus tard Kæmmerer (*Journal für prakt. Chem.*, t. LXXXIII, p. 81), ont btenu et étudié certains oxydes de l'iode que l'on peut considérer comme es combinaisons en proportions diverses d'acide iodeux et d'acide idique ou d'acide iodeux et d'acide periodique. Leur constitution serait onc analogue à celle des acides chlorochlorique et chloroperchlorique.

L'acide nitrique à 4 équivalents ou molécules d'eau dissout l'iode à haud, mais sans l'attaquer; lorsqu'il contient 2 à 3 équivalents ou molécules d'eau, ($Az^2O^5\ 2H^2O$ ou $Az^2O^5\ 3H^2O$), il l'oxyde à l'aide de la haleur et le transforme, comme nous l'avons vu, en acide iodique à 1/3 'équivalent ou de molécule d'eau. Enfin, si l'acide nitrique contient oins de 2 molécules d'eau et n'est pas trop nitreux, l'oxydation se it à froid et donne des produits spéciaux. On introduit 10 à 5 grammes d'iode dans un mortier de verre et on y verse 120 à 50 grammes d'acide nitrique fumant (à 1 ou 1,5 équivalents d'eau). l'aide du pilon, on renouvelle les surfaces de contact. Au bout de uelques instants l'iode est converti en une poudre jaune volumineuse, ue l'eau décompose immédiatement en acide nitrique, acide iodique et ode libre; l'action de la chaleur produit le même résultat; si le conact de l'acide nitrique est prolongé pendant quelques heures, il ne este plus que de l'acide iodique.

Cette substance n'a pu être analysée directement; tout ce que l'on nait, c'est qu'elle contient de l'acide azotique, de l'iode et de l'oxygène, ces deux derniers étant dans un rapport différent de celui de l'acide iodique, avec prédominance de l'iode. Kæmmerer l'envisage comme de l'acide nitroiodique $[I^2O^4Az^2O^7]$ ou $IO^4(AzO^2)$, le bioxyde d'azote remplaçant 1 atome d'oxygène (?).

Quoi qu'il en soit, égouttée sur de l'amiante, puis sur une brique absorbante, sous une cloche au-dessus de la chaux, elle laisse une poudre

jaune qui, lavée à l'eau et à l'alcool, puis séchée au-dessus de l'acide sulfurique, offre la composition de l'acide hypoiodique, $(I\Theta^2)\,10^4$. Les rendements sont très faibles par cette méthode : 10 à 12 pour 100 au plus. Il est plus avantageux de s'adresser aux produits de décomposition de l'acide iodique sous l'influence de l'acide sulfurique.

Nous avons vu plus haut qu'en chauffant l'acide iodique avec l'acide sulfurique, de manière à déterminer un abondant dégagement d'oxygène et d'iode, il se sépare par refroidissement une combinaison cristalline, jaune-orangé, que Millon représente par la formule $[I^{10}\Theta^{19} + 10SO^3H^2O]\,I^5O^{19} + 10SO^3HO$. Celle-ci, égouttée, puis abandonnée à l'air humide sur des briques poreuses, laisse un résidu qui est lavé à l'eau et à l'alcool, et enfin séché; c'est l'acide sous-hypoiodique de Millon $(I^{10}O^{19})\,I^5O^{19}$; il diffère que très peu de l'acide hypoiodique, en lequel il se convertit avec dégagement d'iode à une température de 130 à 150°. Ce procédé fournit les meilleurs rendements. Les acides hypoiodique et sous-hypoiodique ont l'aspect de poudres amorphes, d'un jaune plus ou moins vif, non hygrométriques et non altérables à la lumière, inattaquables par l'eau froide et par l'alcool; l'eau bouillante les convertit en iode et en acide iodique. A 170-180° ils se décomposent de même en iode et acide iodique. La potasse ou la soude en solution alcoolique donnent des composés très instables et passagers, de couleur rouge brique.

Kæmmerer obtient son acide sous-hypoiodique, $[I^6\Theta^{13}]$, I^5O^{13}, en soumettant l'acide iodique anhydre à l'action de l'acide sulfureux sec; au début il se forme, avec dépôt d'iode, une combinaison d'acides iodique et sulfurique anhydres; par une action plus longtemps continuée du gaz sulfureux la masse devient poisseuse. Exposée à l'air humide, puis lavée à l'alcool et à l'eau, elle fournit une poudre brune, offrant la composition précédente.

Combinaisons de l'iode avec le chlore.

On ne connaît que deux combinaisons d'iode et de chlore : le protochlorure ClI et le trichlorure Cl^3I. Elles se forment directement par l'union des éléments libres ou à l'état naissant. Toutes deux sont volatiles, la première sans décomposition, la seconde en se dédoublant en chlore et en protochlorure. Mis en présence d'un excès d'eau, ces deux chlorures se décomposent avec ou sans dépôt d'iode libre, en donnant de l'acide chlorhydrique, de l'acide iodique et du chlorhydrate de protochlorure d'iode, $ICl.HCl$. Ces réactions ne sont que des cas particuliers d'une loi générale, qui préside au partage des éléments dans un système quelconque formé de chlore, d'iode et d'eau. Le phénomène est dominé

par la stabilité du chlorhydrate de protochlorure d'iode en présence de l'eau.

Un semblable système contenant 1 atome d'iode pour 5 atomes de chlore et un *excès* d'eau donne, comme produits uniques, de l'acide chlorhydrique et de l'acide iodique, comme le montre l'équation

$$[2\,(I\,.\,Cl^5) + 5\,H^2O + Aq = 10\,HCl\,Aq + I^2O^5Aq], \qquad (1)$$
$$ICl^5 + 5\,HO + Aq = 5\,HCl\,Aq + IO^5\,.\,Aq\,;$$

un système renfermant 3 atomes d'iode pour 5 atomes de chlore se décompose, en présence d'un excès d'eau, d'après l'équation

$$[4\,(I^3\,.\,Cl^5) + 5\,H^2O + Aq = 10\,(ICl\,.\,ClH)\,.\,Aq + I^2O^5Aq], \qquad (2)$$
$$2\,(I^3\,.\,Cl^5) + 5\,HO + Aq = 5\,(ICl\,.\,ClH\,.\,Aq) + IO^5\,.\,Aq.$$

Tous les autres systèmes se comportent comme des mélanges de I^3Cl^5 avec de l'iode si la proportion de cet élément est plus forte que dans cette dernière formule, ou comme des mélanges de I^3Cl^5 avec ICl^5 si la proportion d'iode tombe entre ces expressions. Appliquons ces règles aux deux combinaisons connues du chlore avec l'iode.

ICl, ou plutôt 5 (ICl), se comporte comme un mélange de I^2 avec I^3Cl^5. La réaction se fera d'après l'équation (2), avec dépôt d'iode en plus. On aura

$$4\,(I^3Cl^5) + 5\,H^2O + Aq = I^6 + 10\,(HCl\,.\,ICl\,.\,Aq) + I^2O^5\,.\,Aq.$$

ICl^3, ou plutôt I^6Cl^{18}, réagit comme le ferait un mélange de $2\,(ICl^5)$ et de I^3Cl^5 ; le premier donne tout son iode à l'état d'acide iodique, le second 1/6 seulement. Par conséquent I^3Cl^{15} donne, sous forme d'acide iodique, 2,5 atomes ou la moitié de l'iode total, ce qui s'accorde avec l'expérience.

Protochlorure d'iode. — On le prépare aisément en dirigeant un courant de chlore sec sur de l'iode sec placé dans une cornue. L'augmentation de poids permet de suivre le travail ; on l'arrête lorsqu'il s'est fixé environ 35,5 de chlore pour 127 d'iode employé, en laissant un petit excès d'iode. A ce moment on distille au thermomètre, en recueillant dans un ballon sec, à long col, tout ce qui passe entre 100 et 102°. On peut aussi distiller un mélange de 1 équivalent de chlorate de potasse (122,5 parties) et de 2 équivalents d'iode (254 parties), ou bien encore et plus simplement, s'il ne s'agit que d'obtenir de petites quantités de produit, on remplit de chlore sec un grand flacon jaugé et on y verse un poids d'iode en poudre équivalant au chlore du flacon. La combinaison s'effectue aussitôt, avec dégagement de chaleur et absorption totale du chlore.

Obtenu par l'une ou par l'autre de ces méthodes, le protochlorure d'iode est solide, cristallisé en prismes volumineux, rouge-rubis foncé et transparents. Les prismes se superposent en marches d'escalier. Le protochlorure d'iode fond à 25° et distille en bouillant vers 102°. A la température ordinaire, il a une tension de vapeur très sensible et se transporte aisément d'un côté du flacon à l'autre, s'il y a inégalité de température. Il reste facilement en surfusion, notamment dans un ballon scellé ; la présence d'un peu d'humidité gêne aussi la solidification et la cristallisation. Ces raisons expliquent pourquoi on a pu si longtemps décrire le protochlorure d'iode comme un corps liquide épais. L'eau le décompose, comme il est dit plus haut; il se sépare beaucoup d'iode, près de la moitié, et il reste un liquide brunâtre d'où l'agitation avec un excès d'éther permet d'extraire un composé volatil particulier, qui passe tout entier dans l'éther surnageant : c'est le chlorhydrate de protochlorure d'iode, tandis que l'acide iodique reste dans la partie aqueuse.

Trichlorure d'iode. — Le trichlorure est solide, jaune, cristallisé en fines aiguilles, facilement volatil, mais se décomposant partiellement en chlore et en protochlorure lorsqu'on cherche à le distiller. Il fume à l'air et répand une odeur forte et irritante ; l'eau le décompose, comme nous l'avons vu plus haut ; l'alcool et l'éther l'altèrent également. Il se forme par l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur l'acide iodique, ou par l'union directe d'un excès de chlore avec l'iode.

Il est susceptible de se combiner avec un certain nombre d'autres chlorures.

On a signalé un pentachlorure et un tétrachlorure, mais l'existence de ces corps est loin d'être établie avec certitude.

L'analyse des chlorures d'iode se fait aisément en en dissolvant un poids connu dans l'eau. Le liquide est traité par un léger excès d'acide sulfureux, que l'on expulse par une douce chaleur; puis on précipite par le nitrate d'argent. Le mélange de chlorure et d'iodure d'argent est lavé, séché et pesé, décomposé à chaud par un courant de chlore, qui convertit l'iodure d'argent en chlorure, et pesé de nouveau. Avec ces éléments, il est facile de calculer le rapport du chlore à l'iode; la connaissance du poids de chlorure employé est même inutile, si ce n'est comme vérification.

Combinaisons de l'iode avec le brome.

L'iode s'unit directement au brome et donne un composé solide, volatil et cristallisable en feuilles de fougère (Balard) ; il représente probablement le protobromure BrI.

s de brome le convertit en un liquide brun dont la composi-
pas établie (perbromure IBr^3 ou IBr^5 ?).
ier, en contact avec un peu d'eau et au-dessous de zéro, donne
cristallin qui fond à 4° et se sépare en deux liquides, l'un
autre aqueux.

CHAPITRE IV

COMBINAISONS DU SOUFRE, DU SÉLÉNIUM ET DU TELLURE AVEC L'OXYGENE ET LES AUTRES MÉTALLOÏDES

Généralités.

Les analogies que nous avons reconnues entre le soufre, le sélénium et le tellure, en étudiant leurs composés hydrogénés, se retrouvent en partie dans l'histoire des combinaisons avec l'oxygène.

Les séries d'oxydation du sélénium et du tellure ne sont pas aussi étendues que celle du soufre, mais les termes connus y trouvent leurs correspondants du même type.

A l'acide sulfureux $[SO^2]SO^2$ se rattachent les acides sélénieux $[SeO^2]SeO^2$ et tellureux $[TeO^2]TeO^2$.

A l'acide sulfurique $[SO^3]SO^3$ correspondent les acides sélénique $[SeO^3]SeO^3$ et tellurique $[TeO^3]TeO^3$.

Les acides sulfureux, sélénieux et tellureux se forment facilement par combustion, tandis que les acides sulfurique, sélénique et tellurique prennent plutôt naissance par oxydation indirecte. Les séléniates sont isomorphes avec les sulfates, et le sélénium peut prendre partiellement la place du soufre dans certains acides complexes (acide sélénio-trithionique).

L'affinité des trois éléments pour l'oxygène, mesurée par les chaleurs de formation de leurs oxydes de même type, n'est pas en raison inverse du poids atomique. L'élément intermédiaire, le sélénium, a un affinité moindre que les deux extrêmes. Nous avons déjà relevé une pareille singularité à l'occasion du brome, qui est placé entre le chlore et l'iode. Le tableau suivant, emprunté aux recherches termochimiques de M. Thomsen (*Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, t. VI, p. 531 et 1555), ne laisse aucun doute à cet égard. Il donne les chaleurs de formation

les sulfureux et sulfurique, sélénieux et sélénique, tellureux et ue, dissous, pour une molécule :

	R = S Soufre.	R = Se Sélénium.	R = Te Tellure.
³.Aq)	78770	56790	81190 (Te . O³ . H²O)
³.Aq)	142400	75680	107040
³)	71070 (gazeux)	57710	—

chaleur de dissolution de l'acide tellureux anhydre n'a pas été me- on pourrait croire, par conséquent, que la différence en faveur ide monohydraté tient à une grande affinité pour l'eau; mais on autre part, que l'acide tellureux, même dissous, se déshydrate avec ; comme de plus la chaleur de dissolution de l'acide sélénieux gative, — 918°, il y a tout lieu de penser qu'il en est de même l'acide tellureux dont l'hydrate est encore moins stable.

si, de même que nous avions, en ce qui concerne l'affinité pour ène,

$$Cl > Br < I, \quad \text{nous trouvons} \quad S > Se < Te.$$

Combinaisons oxygénées du soufre.

connait trois oxydes anhydres du soufre :

ide sulfureux $[S\Theta^2]SO^2$, l'acide sulfurique anhydre $[S\Theta^3]SO^3$, et persulfurique $[S^2\Theta^7]S^2O^7$ qui représente peut-être une combinai- $S\Theta^3$ avec un oxyde non encore isolé $S\Theta^4$.

côté de ces oxydes, de leurs hydrates et de leurs dérivés salins, ent se placer d'autres acides, connus seulement sous la forme d'hy- ou de sels. Ce sont les acides : hydrosulfureux, $[S\Theta H^2\Theta]SOHO$; ulfureux ou dithioneux, $[S^2\Theta^2H^2\Theta]S^2O^2HO$; hyposulfurique ou nique, $[S^2\Theta^5H^2\Theta]S^2O^5HO$; hyposulfurique monosulfuré ou tri- que, $[S^3\Theta^5H^2\Theta]S^3O^5HO$; tétrathionique ou hyposulfurique bisul- $[S^4\Theta^5H^2\Theta]S^4O^5HO$; pentathionique ou hyposulfurique trisulfuré, $H^2\Theta]S^5O^5HO$ [1].

acides du soufre se partagent donc en plusieurs séries. L'une, on peut appeler série monothionique, est formée de composés (sup- anhydres) dans lesquels, pour 1 atome de soufre, la proportion gène est de 1, 2, 3, 4 (?) atomes; dans la seconde, ou série

[1] moment de mettre sous presse, nous trouvons dans les *Annalen der Chemie de Liebig*, IX, p. 97, 1879, un travail très étendu de M. W. Spring qui tend à démontrer la non- de l'acide pentathionique. Bien que les conclusions de l'auteur semblent appuyées preuves sérieuses, nous conserverons encore provisoirement l'acide pentathionique dans des acides du soufre, en affectant tout ce qui se rapporte à lui d'un point d'interro- .

dithionique, nous avons pour 2 atomes de soufre 2 et 3 atomes gène.

Dans chacune des trois autres séries, trithionique, tétrathio pentathionique, comprenant les termes à 3, 4 et 5 atomes de soul ne connaît jusqu'à présent qu'un seul représentant, celui qui re 5 atomes d'oxygène. Le tableau suivant groupe les acides du d'après ces principes et montre les lacunes que des recherche rieures pourront combler.

SOUFRE	O	O^2	O^3	O^4	O^5	O^6
Série monothionique S	Acide hydro-sulfureux SO	Acide sulfureux SO^2	Acide sulfurique SO^3	inconnu	inconnu	inconnu
Série dithionique S^2	inconnu	Acide hyposulfu-reux S^2O^2	inconnu	»	Acide hypo-sulfurique ou dithionique S^2O^5	»
Série trithionique S^3	»	inconnu	»	»	Acide trithionique S^3O^5	»
Série tétrathionique S^4	»	»	»	»	Acide tétrathionique S^4O^5	»
Série pentathionique S^5	»	»	»	»	Acide penta-thionique S^5O^5 (?)	»

Les chaleurs de formation des acides du soufre ont été établi MM. Favre et Silbermann, Thomsen et Berthelot; le tableau su résume leurs recherches à cet égard. A moins d'indication spécial contsituants sont pris dans leur état normal.

NOMS	CONSTITUANTS	CALORIES	
Acide sulfureux anhydre et gazeux.	$[S+\theta^2]$	+71070	(Favre et Silbermann).
Acide sulfureux dissous. . . .	$[S\theta^2$ gazeux $+Aq]$	+7700	Thomsen.
— —	$[S\theta^2$ liquide $+Aq]$	+1500	
— —	$[S+\theta^2+Aq[$	+78770	
Acide sulfurique anh. liquide.	$[S\theta^2+\theta]$	+32160	
— — — . .	$[S+\theta^3]$	+103230	
— — dissous. .	$[S\theta^3+Aq]$	+39170	
— monohydraté. . .	$[S\theta^3+H^2\theta]$	+21320	
Acide hydrosulfureux dissous. .	$[S+\theta+Aq]$	+8800	(Berthelot).
Acide hyposulfureux ou dithioneux dissous.	$[S^2+\theta^2+Aq]$	+69500	Thomsen.
Acide hyposulfureux ou dithioneux dissous.	$[S\theta^2+S+Aq]$	−1570	
Acide hyposulfureux ou dithioneux dissous.	$[S\theta^2Aq+S]$	−9270	
Acide hyposulfurique ou dithionique dissous.	$[S^2+\theta^5+Aq]$	+211090	
Acide hyposulfurique ou dithionique dissous.	$[S\theta^3Aq+S\theta^2Aq]$	−10080	
Acide hyposulfurique ou dithionique dissous.	$[2S\theta^2+\theta+Aq]$	+68950	
Acide hyposulfurique bisulfuré ou tétrathionique dissous. .	$[S^4+\theta^5+Aq]$	+204960	
Acide hyposulfurique bisulfuré ou tétrathionique dissous. .	$[2S\theta^2+\theta+S^2+Aq]$	+62820	

Conditions de formation et relations de transformation. — En partant du soufre libre, on obtient un composé oxygéné : 1° par oxydation directe; dans ce cas on arrive aux acides sulfureux, sulfurique et persulfurique anhydres; 2° par oxydation indirecte, en employant un agent énergique, tel que l'acide nitrique, l'acide chromique; il se produit de l'acide sulfurique hydraté; 3° par oxydation indirecte au moyen d'un alcali qui fournit un sulfure et un hyposulfite.

Les acides sulfureux, sulfurique et hyposulfureux sont les termes au moyen desquels on peut former tous les autres.

L'acide sulfureux, produit principal de la combustion directe du soufre dans l'oxygène ordinaire, est réduit par l'hydrogène naissant, dans des conditions particulières, et donne l'acide hydrosulfureux (véritable acide hyposulfureux) :

$$S\theta^2Aq-\theta=S\theta Aq^{1}.$$

1. La manière dont nous écrivons ici les formules atomiques permet de les convertir en formules par équivalents en enlevant les barres de S et de θ et en remplaçant H^2 par H. Nous nous dispenserons donc de donner les deux notations. Aq représente une quantité indéterminée d'eau.

Ce dernier s'oxyde très facilement au contact de l'air et régénère l'acide sulfureux,

$$S\theta Aq + \theta = S\theta^2 Aq.$$

Il se transforme de plus spontanément en acide hyposulfureux ou dithionneux,

$$2[S\theta \,.\, Aq] = S^2\theta^2 Aq.$$

L'acide sulfureux s'oxyde lentement sous l'influence de l'oxygène dissous, plus rapidement sous l'influence de l'oxygène en présence de l'éponge de platine, sous l'influence de l'ozone, de l'oxygène naissant fourni par les acides azotique, azoteux, chromique, permanganique et par le chlore, le brome ou l'iode en présence de l'eau. Dans ces diverses circonstances il se forme de l'acide sulfurique, que l'on obtient également en partant du soufre soumis à l'action des agents oxydants énergiques :

$$S\theta^2 + \theta = S\theta^3,$$
$$S\theta^2 Aq + \theta = S\theta^3 Aq,$$
$$S + \theta^3 + Aq = S\theta^3 Aq.$$

Réciproquement, l'acide sulfurique anhydre ou aqueux se dédouble par la chaleur en oxygène et en acide sulfureux. Certains agents réducteurs, tels que le carbone, le soufre, le mercure, le cuivre ou l'argent, lui enlèvent le tiers de son oxygène et le font passer à l'état d'acide sulfureux :

$$S\theta^3 = S\theta^2 + \theta, \qquad S\theta^3 Aq = S\theta^2 + \theta + Aq.$$

(θ devenant libre ou s'unissant au réducteur.)

Au moyen d'agents oxydants spéciaux et dans des conditions particulières, l'oxydation de l'acide sulfureux n'est pas poussée aussi loin. Deux molécules d'acide sulfureux ne fixent qu'un seul atome d'oxygène. Ainsi le bioxyde de manganèse, $Mn_{\prime\prime}\theta^2$, cède à l'acide sulfureux la moitié de son oxygène, en passant à l'état de protoxyde :

$$Mn_{\prime\prime}\theta^2 = \theta + Mn_{\prime\prime}\theta;$$

suivant les conditions de température, on a

à chaud, $S\theta^2 + \theta + Aq = S\theta^3 Aq$, acide sulfurique;
à froid, $2(S\theta^2) + \theta + Aq = S^2\theta^5 Aq$, acide hyposulfurique,

corps qui se dédouble par la chaleur en acides sulfureux et sulfurique,

$$(S^2\theta^5 Aq) = S\theta^3 Aq + S\theta^2 Aq.$$

us l'influence de l'effluve électrique (décharge obscure), l'acide sul-
ıx et l'acide sulfurique anhydres s'unissent à l'oxygène pour former
de persulfurique :

$$2(S\theta^2) + \theta^5 = S^2\theta^7,$$
$$2(S\theta^3) + \theta = S^2\theta^7,$$

se réduit facilement en oxygène et en acides sulfurique ou sulfureux.
'acide hyposulfureux ou *dithioneux*, ou plutôt ses sels, prennent nais-
ıce : 1° par la transformation moléculaire ou la polymérisation de
cide hydrosulfureux et des hydrosulfites (réaction déjà mentionnée) ;
par l'addition directe du soufre aux sulfites en présence de l'eau :

$$S\theta^2M^2\theta + S + Aq = S^2\theta^2M^2\theta Aq;$$

dans l'action du soufre sur les bases alcalines et alcalino-terreuses en
ésence de l'eau :

$$S^4 + 3M^2\theta . Aq = S^2\theta^2M^2\theta Aq + 2(SM^2)Aq;$$

' par l'oxydation lente des sulfures alcalins au contact de l'air et de
eau :

$$2(SM^2) + \theta^4 + Aq = S^2\theta^2M^2\theta Aq + M^2\theta Aq;$$

5° par l'action de l'acide sulfureux sur les sulfures alcalins dissous. On
peut admettre qu'il se forme d'abord un sulfite et de l'hydrogène sul-
furé ; celui-ci réagit sur l'acide sulfureux en donnant du soufre qui
s'ajoute au sulfite. Quoi qu'il en soit, on a

$$2SM^2 + 3S\theta^2 + Aq = 2(S^2\theta^2M^2\theta) + S.$$

L'acide hyposulfureux se résout très facilement, dès qu'il est mis en
liberté, en soufre et en acide sulfureux :

$$S^2\theta^2Aq = S + S\theta^2Aq.$$

Outre ces relations simples qui le relient à l'acide sulfureux, il en
présente d'autres le rattachant aux acides trithionique, tétrathionique
et pentathionique (?).

L'*acide trithionique* résulte de l'action de l'acide sulfureux sur l'acide
hyposulfureux ou plutôt sur les hyposulfites :

$$3(S\theta^2Aq) + 2(S^2\theta^2M^2\theta Aq) = 2(S^3\theta^3M^2\theta Aq) + S;$$

une fois formé, il équivaut à une combinaison de

$$S + (S\theta^2 + S\theta^3)Aq.$$

C'est ainsi, en effet, qu'il se dédouble par la chaleur.

Une des transformations les plus intéressantes des hyposulfites est celle qu'ils subissent sous l'influence de certains agents ayant de l'affinité pour les métaux. 2 molécules d'hyposulfite se réunissent en perdant 2 atomes de métal sur 4; le reste constitue un nouveau sel, le *tétrathionate :*

$$2\,(S^2O^2M^2O)\,Aq \quad \text{ou} \quad S^4O^4M^4O^2 - M^2 = S^4O^5M^2O.$$

L'iode transforme ainsi l'hyposulfite de soude en tétrathionate et en iodure de sodium ; les oxydes facilement réductibles, tels que l'oxyde cuivrique passant à l'état d'oxydule, le bioxyde de plomb se convertissant en protoxyde, oxydent et enlèvent la moitié du métal de l'hyposulfite. La réaction suivante, qui se passe entre un tétrathionate et un sulfure alcalin, peut être envisagée comme le passage inverse d'un tétrathionate à un hyposulfite :

$$S^4O^5M^2O + M^2S + Aq = 2\,(S^2O^2M^2O) + S + Aq.$$

L'acide tétrathionique se comporte sous l'influence de la chaleur comme une combinaison de soufre, d'acide sulfureux et d'acide sulfurique :

$$S^4O^5Aq = S^2 + (SO^2 + SO^3)\,Aq.$$

En présence de l'acide sulfurique, il se dégage de l'hydrogène sulfuré, l'eau intervenant dans la réaction.

Voici les principales circonstances dans lesquelles on a cru observer la production de l'*acide pentathionique* (?). Il se forme par l'action mutuelle des acides sulfureux et sulfhydrique en présence de l'eau :

$$5\,SO^2Aq + 5\,SH^2 = S^5O^5Aq + 5\,H^2O + S + Aq.$$

On l'obtient aussi par l'action de la vapeur d'eau sur le soufre bouillant; dans ce cas, il prend naissance en même temps que l'hydrogène sulfuré.

Sous l'influence des alcalis bouillants, il se convertit en acide hyposulfureux, ou plutôt en hyposulfite :

$$2\,(S^5O^5M^2O) + 3\,M^2OH^2O + Aq = 5\,(S^2O^2M^2O) + Aq.$$

Dans d'autres circonstances, il perd facilement un atome de soufre et se change en tétrathionate :

$$S^5O^5M^2O\,.\,Aq - S = S^4O^5M^2O\,.\,Aq.$$

Sous l'influence de la chaleur il se décompose en soufre, acide sul-

x, acide sufurique et hydrogène sulfuré, l'eau intervenant dans la ion :

$$S^5O^5Aq = S^3 + (SO^2 + SO^3)\,Aq,$$
$$S^5O^5H^2O + Aq = SH^2 + S^2 + 2SO^3Aq.$$

Acide sulfureux, $[SO^2]$ SO^2.

e gaz sulfureux est, de tous les composés de soufre, celui qui s'ob-t le plus facilement. Il suffit, en effet, d'enflammer du soufre dans l'air ou de l'oxygène secs. Dans l'oxygène, la combustion, accom-née d'une belle flamme bleue, donne, outre l'acide sulfureux dont le ume est à peu près égal à celui de l'oxygène consommé, de petites ntités d'acide sulfurique et même d'acide persulfurique anhydres. procédé de préparation est excellent toutes les fois que l'acide sulfu-ux n'a pas besoin d'être pur, et l'industrie l'utilise sur une très grande helle ; mais il est évident que le gaz se trouvera toujours mélangé soit de l'azote, soit à un excès d'oxygène. Dans les laboratoires, on préfère ecourir à la réduction de l'acide sulfurique, méthode plus coûteuse, ais donnant un produit exempt de gaz étrangers. Comme agents désoxydants, on emploie généralement de la tournure de cuivre, du mer-cure, de l'argent, ou, plus économiquement, du soufre, quelquefois du charbon, si la présence de l'acide carbonique formé simultanément ne gêne pas dans l'emploi que l'on veut faire du produit.

La préparation par le cuivre exige quelques précautions : On introduit de la tournure de cuivre dans un ballon d'environ 1 à 2 litres de capa-cité, et l'on chauffe après l'avoir recouvert d'une couche d'acide sulfu-rique concentré ordinaire. Lorsque la température s'est assez élevée pour que la réaction puisse commencer, il se forme au premier moment une mousse abondante qui tend à faire passer le liquide par-dessus les bords du col ; il convient donc d'enlever la source de chaleur dès l'instant où l'attaque apparaît. Une fois calmée, la réaction peut être conduite sans inconvénient en chauffant régulièrement jusqu'à dissolu-tion du cuivre. Le ballon est muni d'un tube de sûreté et d'un tube de dégagement amenant le gaz dans un flacon laveur à eau ; il passe de là à travers une colonne de chlorure de calcium qui le dessèche, et enfin sur la cuve à mercure (fig. 101).

On peut condenser le gaz sec en le faisant arriver au fond d'un ma-tras d'essayeur ou dans un tube en U entouré d'un mélange de glace et de sel, récipient que l'on ferme ensuite à la lampe. L'ébullition de l'acide sulfureux liquéfié, à une température de — 8°, fournit un gaz *très pur*.

On remplace avantageusement, *pour de* petites opérations, le cuivre

par du mercure chauffé en présence d'un grand excès d'acide sulfuriq
Il suffit alors d'employer un petit ballon muni d'un tube de dég

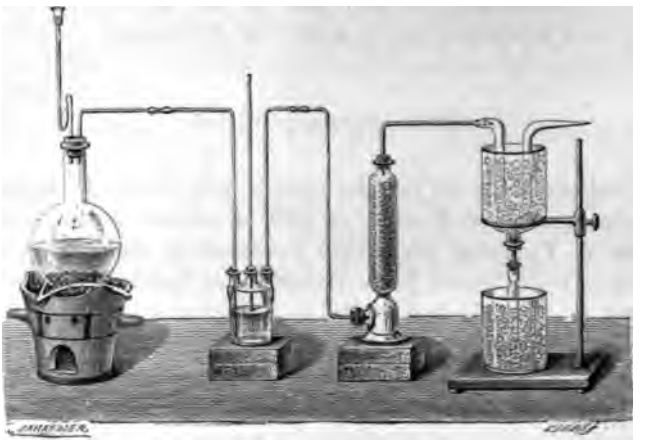


Fig. 101. — Préparation de l'acide sulfureux liquide.

ment se rendant sur la cuve à mercure ; la marche de l'opération se f
plus régulièrement et sans mousse.

Dans l'un et dans l'autre cas, le métal désoxyde une partie de l'ac
sulfurique et forme un oxyde qui s'unit à une autre portion d'acide :

$$[SO^3H^2O + Cu_{\prime\prime} \text{ ou } Hg_{\prime\prime} = SO^3(Cu_{\prime\prime}O \text{ ou } Hg_{\prime\prime}O) + SO^2 + 2H^2$$
$$2(SO^3HO) + Cu \text{ ou } Hg = SO^3CuO + SO^2 + 2HO.$$

En chauffant 50 grammes de soufre avec 700 grammes d'acide s
furique concentré, on obtient un dégagement régulier d'acide sulfureu
ce procédé est avantageux et économique.

On peut aussi calciner dans un ballon ou dans une cornue en g
12 parties de sulfate ferreux desséché et 5 parties de soufre, il reste
sulfure de fer; ou bien chauffer un mélange de bioxyde de mangan
(5 parties) avec 3 parties de soufre ; ou un mélange de 3 parties d'oxy
de cuivre et de 4 parties de soufre.

Avec le charbon et l'acide sulfurique en excès, la réaction est rég
lière et facile à diriger. On fait usage d'un appareil analogue à celui q
a été décrit pour la préparation par le cuivre :

$$[2(SO^3H^2O) + C = CO^2 + 2H^2O + 2SO^2],$$
$$2SO^3HO + C = CO^2 + 2HO + 2SO^2.$$

Ce procédé sert surtout dans la préparation des sulfites (action
gaz sulfureux sur les carbonates), ou des hyposulfates (action du

ux sur le bioxyde de manganèse, en présence de l'eau). La dé-
ition pyrogénée de l'acide sulfurique monohydraté ou de certains
s est également propre à la préparation de l'acide sulfureux.

dissolutions aqueuses d'acide sulfureux, que l'on peut obtenir
hargées, puisque le gaz se dissout dans environ le cinquantième
volume d'eau, et qui servent fréquemment dans les laboratoires,
parent en dirigeant le gaz préparé par l'un des procédés précé-
dans une série de flacons de Woolf.

priétés. — L'acide sulfureux est un gaz incolore à la température
ire ; son odeur est forte et caractéristique (odeur de soufre brûlé) ;
voque une irritation spéciale de la muqueuse nasale, suivie
numents prolongés. Sa densité est égale à 2,234.

eut être facilement liquéfié au moyen d'un mélange réfrigérant
ce et de sel, sous la forme d'un liquide incolore, transparent, mo-
d'une densité égale à 1,45, solidifiable à —75°, et bouillant à
(I. Pierre, *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 214). Dans beaucoup d'ou-
s on donne —10° pour le point d'ébullition, mais M. I. Pierre a
té que l'acide liquide placé dans un tube et dans l'air sec bout
ment à —8°. Par son évaporation rapide dans le vide, ou sous
ence d'un courant d'air sec, il produit un abaissement de tem-
ure de — 68°.

cide sulfureux liquide dissout sensiblement le phosphore, l'iode,
ome. le soufre, la colophane ; il se mélange au sulfure de carbone,
benzine, à l'éther et au chloroforme.

acide sulfureux gazeux est très soluble dans l'eau. Sims (*Ann.
Chem. und Pharm.*, t. CXVIII, p. 333) a étudié avec soin les lois du
omène. Il n'obéit exactement à la loi de Dalton qu'à partir de 40°
ron, et il s'en rapproche d'autant plus que l'on est plus près de
temperature.

la pression de 760 millim. et pour diverses températures, on a
vé, pour 1 volume d'eau (1 centimètre cube) :

Degrés.	SO^2 EN POIDS. Grammes.	SO^2 EN VOL.	Degrés.	SO^2 EN POIDS. Grammes.	SO^2 EN VOL.
8	0.168	58,7	32	0,073	25,7
12	0,142	49,6	36	0,065	22,8
16	0,121	42,2	40	0,058	20,4
20	0,104	36,4	44	0,053	18,4
24	0,092	32,3	48	0,047	16,4
28	0,083	28,9			

après Schœnfeld et Carius, un volume d'eau, à 0°, absorbe 68,8
mes de gaz.

e *gaz* sulfureux, en se dissolvant dans un excès d'eau (250 fois H^2O),
ge pour 1 molécule + *7690 calories.*

L'acide sulfureux liquide, dissous dans un excès d'eau (500 fois H^2O), dégage pour 1 molécule + 1500 calories (Thomsen).

La chaleur produite n'est donc pas uniquement due au changement d'état, et l'on est conduit à admettre la formation d'un ou de plusieurs hydrates.

Les observations directes viennent à l'appui de cette manière de voir. Aug. de la Rive observa le premier qu'en faisant arriver dans une éprouvette entourée d'un mélange réfrigérant de l'acide sulfureux humide, il s'y dépose des cristaux en lames blanches et minces, qu'il considéra comme un hydrate d'acide sulfureux. Une analyse sommaire, mais faite par un procédé défectueux, avait conduit à la formule

$$[SO^2 7H^2O]\ SO^2 14HO.$$

M. I. Pierre reprit cette question et montra que l'hydrate solide et cristallisé contient plus de 28 pour 100 d'acide et peut être représenté par la formule

$$[SO^2 9H^2O]\ SO^2 9HO.$$

Il cristallise dans une dissolution concentrée d'acide sulfureux à une température de 2° à 3° au-dessus de zéro. Pour l'obtenir facilement, on fait passer un courant d'acide sulfureux lavé dans une dissolution concentrée de ce gaz, en ayant soin de la maintenir froide, en l'entourant de glace pilée ou de neige fondante; au bout de quelques minutes, on voit se former un dépôt cristallin, qui augmente rapidement si le courant de gaz est soutenu. Lorsqu'on veut produire des cristaux un peu volumineux, il ne faut pas faire plonger le tube adducteur du gaz dans le liquide, de peur de l'agiter. On forme ainsi en quelques heures plusieurs centaines de grammes de produit.

A — 10°, l'acide sulfureux anhydre et liquide ne dissout pas d'eau en quantités notables, sous la pression ordinaire. A 10° ou 12° au-dessus de zéro, et sous une pression de plusieurs atmosphères, l'acide sulfureux liquide et anhydre peut être agité pendant longtemps avec de l'eau sans en absorber plus de 0.005. Ces résultats sont contraires à l'hypothèse d'un hydrate à 1 molécule d'eau, SO^2H^2O, correspondant aux sulfites, hydrate dont quelques chimistes admettent l'existence dans les solutions sulfureuses.

Les cristaux d'hydrate $SO^2 9H^2O$ sont les seuls réalisables; leur forme se rapporte au prisme rhomboïdal oblique; ils sont plus denses que l'eau, dans laquelle ils se dissolvent facilement; l'eau à 10° en dissout environ la moitié de son poids; ils sont moins solubles dans l'alcool. Bien égouttés, ils se conservent pendant assez longtemps au contact de l'air, dans un vase ouvert; un peu au-dessus de 4°, ils commencent

dre en abandonnant une partie de leur acide sulfureux; projetés le fond d'une capsule en platine chauffée à 25°, ils font entendre bruissement semblable à celui d'un liquide versé sur un fer rouge. Cette grande instabilité de l'hydrate, au-dessus de 4°, explique la faci- avec laquelle les solutions sulfureuses abandonnent le gaz dissous, t sous l'influence de la chaleur, soit dans le vide.

L'acide sulfureux est décomposable par la chaleur; vers 1200°, dans ppareil chaud-froid, avec le tube en laiton argenté de M. Deville, il a nné du sulfure d'argent et de l'acide sulfurique anhydre, l'oxygène venu libre se fixant par action secondaire sur une autre portion acide sulfureux : $S\theta^2 + 2S\theta^2 = S + 2S\theta^3$. De même, une série étincelles traversant le gaz sulfureux provoque la formation de soufre bre et d'acide sulfurique anhydre, mais la réaction est limitée, à moins u'on n'absorbe ce dernier corps, en plaçant dans l'eudiomètre soit une lution de chlorure de baryum dans l'acide sulfureux aqueux, soit de cide sulfurique monohydraté. Dans ce cas, le mercure monte jusqu'aux ts. Un mélange de 2 volumes d'acide sulfureux et de 1 volume d'oxy- ne soumis dans un eudiomètre, au-dessus d'une couche d'acide lfurique, à l'influence d'une série d'étincelles finit par être complè- ment absorbé (Deville).

La décharge électrique dans le gaz sulfureux émet une lumière bleu du ciel.

Les solutions sulfureuses chauffées en vase clos à 200° se décomposent en donnant du soufre et de l'acide sulfurique aqueux (Geitner, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXIV, p. 128); le soufre qui se sépare est soluble dans le sulfure de carbone, à l'exception d'une mince enveloppe externe dont la production est due à l'action secondaire de la liqueur sulfureuse sur le soufre (Berthelot). La lumière directe du soleil agit de la même façon à froid et décompose l'acide sulfureux aqueux en soufre et en acide sulfurique aqueux; le phénomène ne devient sensible qu'au bout de quelques semaines.

L'acide sulfureux fonctionne comme réducteur ou comme oxydant suivant les conditions dans lesquelles on le place et les corps avec lesquels on le met en conflit.

Sa puissance réductrice et sa tendance à former un degré supérieur d'oxydation (acide sulfurique) ne se révèlent bien qu'en présence de l'eau ou d'oxydes métalliques pouvant produire de l'acide sulfurique hydraté ou un sulfate: le phénomène thermique est, en effet, bien plus prononcé dans ces cas. Il s'unit à l'oxygène dissous. Le bioxyde de plomb, absorbe le gaz avec incandescence et production de sulfate de plomb, [$S\theta^2 + Pb\theta^2 = S\theta^4Pb$]; le bioxyde de manganèse chauffé légèrement réagit dans le même sens, mais moins énergiquement. Le sesquioxyde

de fer est ramené à l'état de protoxyde : avec l'oxyde de cuivre on obtient du sulfate cuivrique et de l'oxydule :

$$3CuO - SO^2 = SO^3Cu + Cu^2O].$$

En présence de l'eau, l'acide sulfureux réduit rapidement les acides sélénieux, tellureux, chromique, manganique, hypermanganique, arsénique, azotique, azoteux. C'est sur ces deux dernières réactions qu'est fondée la préparation industrielle de l'acide sulfurique. Le nitrate mercureux donne du mercure métallique.

Un système composé d'eau et de chlore, ou de brome ou d'iode, oxyde également l'acide sulfureux à froid, d'après l'équation

$$SO^2 + H^2O + Cl^2 + Aq = SO^3Aq + 2ClHAq.$$

L'acide iodique anhydre donne de l'iode et de l'acide sulfurique.

Le chlore combiné à certains métaux, tels que l'or et le mercure, agit dans le même sens.

Ainsi le trichlorure d'or, $AuCl^3$, donne

$$2(AuCl^3) + 3SO^2 + 3H^2O + Aq = 3SO^3.Aq + 6ClH.Aq + Au^2.$$

Le sublimé corrosif est d'abord ramené à l'état de sous-chlorure de mercure :

$$2(Cl^2Hg) + H^2O + SO^2Aq = SO^3Aq + 2ClH + Cl^2Hg^2_{\prime\prime}.$$

Ce dernier réagit lui-même à chaud avec séparation de mercure métallique :

$$Cl^2Hg^2_{\prime\prime} + H^2O + SO^2Aq = SO^3Aq + 2ClH + Hg^2.$$

La *réduction* ou la *désoxydation* de l'acide sulfureux peut être poussée plus ou moins loin, selon l'agent employé et les conditions de température. Les équations suivantes résument les divers cas observés :

$$m(SO^2Aq) - mO = m(SOAq). \qquad (1)$$

$m = 1$ acide hydrosulfureux.
$m = 2$ acide hyposulfureux.
$m = 5$ acide pentathionique (?).

$$SO^2 - O^2 = S. \qquad (2)$$
$$SO^2 - O^2 + H^2 = SH^2. \qquad (3)$$

Un mélange d'acide sulfureux et d'hydrogène gazeux passant à travers un tube chauffé au rouge sombre réalise les phénomènes des équations (2) et (3) ; il en est de même lorsqu'on ajoute de l'acide sulfureux

un mélange de zinc et d'acide sulfurique étendu dégageant de l'hydrogène; du soufre se dépose et l'on voit apparaître de l'hydrogène sulfuré.

La réaction (1) s'observe lorsqu'on met de l'acide sulfureux aqueux des solutions de bisulfites en présence de certains métaux, tels que le zinc, le fer, etc. On obtient d'abord de l'acide hydrosulfureux ($m = 1$), et secondairement de l'acide hyposulfureux ($m = 2$).

L'hydrogène sulfuré donne lieu à une modification du même ordre : secs les deux gaz n'agissent pas l'un sur l'autre; en présence de l'eau, se dépose du soufre et il se forme de l'acide pentathionique :

$$5SO^2 + 5SH^2 + Aq = S^5O^6Aq + S^5 + 5H^2O.$$

En admettant, ce qui est probable, que le soufre déposé dérive de l'hydrogène sulfuré, la réduction correspond à l'équation (1), avec $m = 5$.

Les phénomènes suivants peuvent également être considérés comme des réductions de l'acide sulfureux : Une solution étendue d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique additionnée d'acide sulfureux et bouillie avec du cuivre ou avec de l'argent recouvre ces deux métaux d'une couche de sulfure. Les sulfures de manganèse, de zinc et de fer obtenus par précipitation se dissolvent facilement dans l'acide sulfureux aqueux; ceux de cobalt, de nickel, d'étain, de bismuth sont plus difficilement attaqués; il se forme un hyposulfite avec du soufre et un peu d'hydrogène sulfuré. Il est probable que l'acide sulfureux produit d'abord un sulfite et déplace de l'hydrogène sulfuré et que celui-ci, réagissant sur une nouvelle portion d'acide sulfureux, donne du soufre qui convertit ultérieurement le sulfite en hyposulfite. En effet, si l'on verse peu à peu une solution d'acide sulfureux dans de l'eau tenant en suspension du sulfure de manganèse maintenu en excès, on obtient principalement du sulfite et de l'hydrogène sulfuré (Guérout).

Une solution chlorhydrique de sel d'étain transforme l'acide sulfureux en soufre et en hydrogène sulfuré; en même temps il se forme du bichlorure d'étain et des précipités de protosulfure et de bisulfure d'étain.

Le phosphore chauffé avec de l'eau et de l'acide sulfureux convertit celui-ci en acide sulfhydrique :

$$SO^2 + Ph^2 + 4H^2O = 2(PhH^3O^3) + SH^2.$$

L'étain réduit l'acide sulfureux gazeux avec incandescence et formation de bioxyde et de bisulfure d'étain :

$$2(SO^2) + 3Sn = 2SnO^2 + S^2Sn.$$

L'arsenic en vapeur brûle dans le gaz sulfureux et donne de l'acide

de fer est ramené à l'état de protoxyde; avec l'oxyde de cuivre on tient du sulfate cuivrique et de l'oxydule :

$$[3\,CuO + SO^2 = SO^4Cu + Cu^2O].$$

En présence de l'eau, l'acide sulfureux réduit rapidement les sélénieux, tellureux, chromique, manganique, hypermanganique, nique, azotique, azoteux. C'est sur ces deux dernières réactions fondée la préparation industrielle de l'acide sulfurique. Le nitrate cureux donne du mercure métallique.

Un système composé d'eau et de chlore, ou de brome ou d'oxyde également l'acide sulfureux à froid, d'après l'équation

$$SO^2 + H^2O + Cl^2 + Aq = SO^3Aq + 2ClHAq.$$

L'acide iodique anhydre donne de l'iode et de l'acide sulfurique.

Le chlore combiné à certains métaux, tels que l'or et le mercure, dans le même sens.

Ainsi le trichlorure d'or, $AuCl^3$, donne

$$2(AuCl^3) + 3SO^2 + 3H^2O + Aq = 3SO^3.Aq + 6\,ClH.Aq + Au^2$$

Le sublimé corrosif est d'abord ramené à l'état de sous-chlorure mercure :

$$2(Cl^2Hg) + H^2O + SO^2Aq = SO^3Aq + 2ClH + Cl^2Hg^2_{,,}.$$

Ce dernier réagit lui-même à chaud avec séparation de mercure métallique :

$$Cl^2Hg^2_{,,} + H^2O + SO^2Aq = SO^3Aq + 2ClH + Hg^2.$$

La *réduction* ou la *désoxydation* de l'acide sulfureux peut être poussée plus ou moins loin, selon l'agent employé et les conditions de température. Les équations suivantes résument les divers cas observés :

$$m(SO^2Aq) - mO = m(SOAq). \qquad (1)$$

$m = 1$ acide hydrosulfureux.
$m = 2$ acide hyposulfureux.
$m = 5$ acide pentathionique (?).

$$SO^2 - O^2 = S. \qquad (2)$$
$$SO^2 - O^2 + H^2 = SH^2. \qquad (3)$$

Un mélange d'acide sulfureux et d'hydrogène gazeux passant à travers un tube chauffé au rouge sombre réalise les phénomènes des réactions (2) et (3); il en est de même lorsqu'on ajoute de l'acide sulfu

ange de zinc et d'acide sulfurique étendu dégageant de l'hydro-
ı soufre se dépose et l'on voit apparaître de l'hydrogène sul-

ction (1) s'observe lorsqu'on met de l'acide sulfureux aqueux
olutions de bisulfites en présence de certains métaux, tels que
le fer, etc. On obtient d'abord de l'acide hydrosulfureux
, et secondairement de l'acide hyposulfureux ($m = 2$).
rogène sulfuré donne lieu à une modification du même ordre :
deux gaz n'agissent pas l'un sur l'autre; en présence de l'eau,
ose du soufre et il se forme de l'acide pentathionique :

$$5SO^2 + 5SH^2 + Aq = S^5O^5Aq + S^5 + 5H^2O.$$

lmettant, ce qui est probable, que le soufre déposé dérive de
gène sulfuré, la réduction correspond à l'équation (1), avec $m = 5$.
phénomènes suivants peuvent également être considérés comme
uctions de l'acide sulfureux : Une solution étendue d'acide sul-
ou d'acide chlorhydrique additionnée d'acide sulfureux et bouil-
: du cuivre ou avec de l'argent recouvre ces deux métaux d'une
de sulfure. Les sulfures de manganèse, de zinc et de fer obte-
r précipitation se dissolvent facilement dans l'acide sulfureux
; ceux de cobalt, de nickel, d'étain, de bismuth sont plus diffi-
ıt attaqués; il se forme un hyposulfite avec du soufre et un peu
gène sulfuré. Il est probable que l'acide sulfureux produit d'a-
ı sulfite et déplace de l'hydrogène sulfuré et que celui-ci, réagis-
ır une nouvelle portion d'acide sulfureux, donne du soufre qui
it ultérieurement le sulfite en hyposulfite. En effet, si l'on verse
peu une solution d'acide sulfureux dans de l'eau tenant en sus-
ı du sulfure de manganèse maintenu en excès, on obtient princi-
nt du sulfite et de l'hydrogène sulfuré (Guérout).
solution chlorhydrique de sel d'étain transforme l'acide sulfureux
fre et en hydrogène sulfuré; en même temps il se forme du bi-
re d'étain et des précipités de protosulfure et de bisulfure d'étain.
phosphore chauffé avec de l'eau et de l'acide sulfureux convertit
i en acide sulfhydrique :

$$SO^2 + Ph^2 + 4H^2O = 2(PhH^3O^3) + SH^2.$$

ain réduit l'acide sulfureux gazeux avec incandescence et forma-
e bioxyde et de bisulfure d'étain :

$$2(SO^2) + 3Sn = 2SnO^2 + S^2Sn.$$

mene en vapeur brûle *dans le gaz* sulfureux et donne de l'acide

arsénieux et du sulfure d'arsenic. Dans les mêmes conditions, le sium forme un polysulfure, un hyposulfite et un sulfate. Le cui bismuth et le mercure sont sans action.

Les réactions provoquées par certains corps (métaux ou oxyd en présence de l'acide sulfureux gazeux, sous l'influence de la c peuvent être considérées comme des réductions et des oxydations tanées. Ainsi, quand le fer se convertit en sulfure et en sulfate f on a

$$[2\,S\theta^2 + 2\,Fe = S\theta^4Fe_v + SFe_v];$$

avec l'oxyde de plomb on a

$$4\,(S\theta^2) + 4\,(Pb_v\theta) = 3\,(S\theta^4Pb_v) + SPb_v.$$

Le protochlorure de phosphore et l'acide sulfureux liquide et a se laissent mélanger sans réagir, même à 140°; mais, dirigés en v dans un tube chauffé au rouge, ils se transforment en oxychlorur sulfochlorure de phosphore :

$$S\theta^2 + 3\,PhCl^3 = PhCl^3S + 2\,PhCl^3\theta.$$

Si l'on fait passer un courant d'acide sulfureux dans du pro rure de phosphore additionné de brome, on peut séparer par d tion fractionnée de l'oxychlorure de phosphore bouillant à 110° bromure de soufre BrS bouillant entre 210° et 220° :

$$2\,PhCl^3 + Br + S\theta^2 = 2\,PhCl^3\theta + BrS.$$

L'acide sulfureux gazeux se combine facilement et directement volume de chlore, sous l'influence de la lumière, avec une con tion égale à la moitié du volume total :

$$S\theta^2 + Cl^2 = S\theta^2Cl^2\,(2\,vol).$$

Le même composé se forme dans l'obscurité ou dans une ch éclairée seulement par une lanterne monochromatique, si l'on fait les gaz secs dans de l'acide acétique cristallisable. L'acide chlorac qui prend naissance simultanément peut être séparé par disti fractionnée. La braise de boulanger purifiée provoque également l des deux gaz (Melsens).

Gerland a signalé de très intéressantes réactions de l'acide sul aqueux sur les phosphates; l'acide dissout ces sels, même quand le correspondant est insoluble ou peu soluble. Les phosphates basi combinent à 4 ou à 6 molécules d'acide sulfureux; les phosphates n

molécules seulement. Si l'on expulse l'acide sulfureux, les phosphates mitifs se reprécipitent. Les solutions de phosphates dans l'acide sul·reux retiennent ce dernier plus énergiquement que la solution ueuse. Les phosphates d'argent, de plomb et de baryte se comportent trement : il se forme un sulfite insoluble et de l'acide phosphorique.

L'acide sulfureux aqueux possède vis-à-vis de certains pigments des ropriétés décolorantes utilisées dans le blanchiment des fibres animales, ine et soie. Les couleurs végétales des fleurs disparaissent sous son inuence ; un bouquet de violettes ou les pétales d'une rose blanchissent ar l'immersion dans l'acide sulfureux dissous. Cependant il n'y a pas ellement destruction de la couleur comme avec le chlore, au moins au ébut, car il suffit de mettre la fleur en contact avec de l'acide sulfurique tendu ou avec de l'ammoniaque aqueuse pour en voir reparaître la teinte, odifiée il est vrai et avec la nuance que lui donnent les acides ou les al-lis. Il est possible que le pigment jaune de la laine ou de la soie éprouve e modification du même genre et ne soit que masqué, par suite de la rmation d'une combinaison sulfureuse spéciale. Lorsque celle-ci reste xposée à l'air, elle subit bientôt une altération d'un autre ordre et rès intéressante : l'acide sulfureux s'oxyde lentement au contact de l'oxy-gène libre et se convertit en acide sulfurique ; mais dans cette oxyda-ion il se produit toujours une proportion d'eau oxygénée contenant au-ant d'oxygène disponible qu'il s'en est fixé sur l'acide sulfureux. Cette au oxygénée agit à son tour comme comburant sur la matière colorante et la détruit d'un façon définitive.

Analyse. — La composition du gaz sulfureux se déduit de sa densité et de l'observation d'après laquelle le soufre en brûlant donne un volume d'acide sulfureux égal ou presque égal à celui de l'oxygène consommé. Il suffit, pour le prouver, d'enflammer du soufre au centre d'un ballon rempli d'oxygène et renversé sur la cuve à mercure. Pour provoquer l'ignition, on concentre les rayons du soleil sur le fragment de soufre, au moyen d'une lentille, ou l'on fait éclater une étincelle d'induction à sa surface. Après refroidissement, on constate que le volume n'a pas changé sensiblement.

Si de la densité du gaz sulfureux 2,254 on retranche la densité de l'oxygène 1,105, le reste, 1,129, est égal à la demi-densité de la vapeur de soufre.

Comme réactif très sensible du gaz sulfureux ou de l'acide dissous, on peut employer un papier imprégné d'empois d'amidon et d'acide iodique qui bleuit sous l'influence de l'iode mis en liberté, ou encore une solution de nitrate mercureux qui fournit du mercure métallique. La décoloration du permanganate, la tranformation de l'acide chromique jaune en sesquioxyde vert, *sont également* utilisables pour déceler la

présence de l'acide sulfureux. Un moyen très sensible est fondé sur la production de l'acide hydrosulfuréux. On colore la liqueur dans laquelle on veut rechercher l'acide sulfureux avec quelques gouttes de solution de carmin d'indigo (sulfindigotate de soude), et l'on agite un instant avec une baguette en zinc bien décapée. Pour peu qu'il y ait de l'acide sulfureux, la couleur bleue disparaîtra pour se reformer au contact de l'air.

Le dosage du gaz dissous s'effectue en l'oxydant par du chlore et en le convertissant en acide sulfurique, que l'on précipite à l'état de sulfate de baryte. Avec une solution titrée d'iode dans l'iodure de potassium, à 12gr,7 par litre, et de l'empois d'amidon, on apprécie très vite et très exactement la dose d'acide dissous, en l'absence d'autres agents réducteurs ou oxydables sous l'influence de l'iode et de l'eau. Tant qu'il reste de l'acide sulfureux, l'iode ne colore pas l'amidon.

Usages. — Les principales applications de l'acide sulfureux sont la fabrication de l'acide sulfurique, le blanchiment de la laine et de la soie, la destruction de l'acarus de la gale et la conservation de certaines préparations organiques, le vin entre autres.

État naturel. — L'acide sulfureux se rencontre dans presque toutes les émanations volcaniques.

Acide sulfurique, $[S\,O^3]\ SO^3$.

L'acide sulfurique s'obtient facilement anhydre par divers procédés. Un mélange de 2 volumes d'acide sulfureux et de 1 volume d'oxygène secs passant sur du platine spongieux, chauffé vers 250 à 300° se convertit en acide sulfurique anhydre, que l'on peut condenser dans un matras refroidi.

Nous avons vu plus haut que l'étincelle d'induction provoque aussi la combinaison des deux gaz. Il se forme même de petites quantités d'acide sulfurique anhydre pendant la combustion du soufre dans l'oxygène sec.

La méthode la plus avantageuse est fondée sur la distillation des hydrates contenant moins de 1 molécule d'eau pour 1 molécule d'acide, et notamment de l'acide de Nordhausen ou acide fumant, qui se rapproche par sa composition de la formule $[2\,S\,O^3 . H^2\,O]\,2\,SO^3 . HO$. A une température qui n'est pas très élevée et inférieure à 100°, ces hydrates perdent leur excès d'acide sulfurique anhydre $[S\,O^3]$ et sont ramenés à une composition voisine de celle d'un monohydrate, $S\,O^3\,H^2\,O$. L'acide de Nordhausen ou acide fumant du commerce est chauffé dans une cornue tubulée à l'émeri, dont le col s'enfonce dans un ballon contenant un volume du même acide égal au quart environ de celui que l'on disti On chauffe tant qu'il se dégage des vapeurs d'acide anhydre, en soin de ne pas atteindre la température d'ébullition du monoh

qui finit par rester dans la cornue. Les vapeurs d'acide anhydre viennent se dissoudre et se condenser dans l'acide de Nordhausen du récipient. On obtient ainsi un produit solide et cristallisé à la température ordinaire, mais facilement fusible et très riche en acide anhydre, qui sert avantageusement à la préparation définitive de ce dernier. Il suffit de le couler fondu dans une petite cornue tubulée, bouchée à l'émeri, dont le col s'engage dans un ballon, dans un matras ou dans tout autre récipient bien sec, et de chauffer doucement au-dessous de 100°. L'acide sulfurique anhydre qui distille reste quelque temps liquide et en surfusion et finit par se figer. Il est important de bien nettoyer les vases récipients et la cornue et d'éviter la présence de matières ou de poussières organiques qui le noirciraient immédiatement.

Ainsi purifié, l'acide sulfurique anhydre se présente sous la forme d'une masse solide, blanche, composée de longues aiguilles soyeuses et fines, enchevêtrées ou réunies en houppes, émettant d'abondantes vapeurs à la température ordinaire et condensant l'humidité de l'air en épaisses fumées.

Les données sont très contradictoires en ce qui touche le point de fusion. D'après M. Bussy, il serait dans le voisinage de + 25°; selon Wach, au contraire (Gmelin, *Traité de chimie*), l'acide sulfurique anhydre ne fond que vers 100°. M. Marignac, qui a étudié cette question, a fourni l'explication de ces divergences. Ses recherches ne laissent aucun doute sur l'existence de deux modifications de l'acide sulfurique, dont l'une fond très facilement vers + 18°, et dont l'autre ne fond que vers 100°, probablement même parce qu'elle se volatilise et repasse à la première modification. Les deux variétés se transforment l'une dans l'autre; la première est produite par distillation des hydrates plus riches que le monohydrate, comme nous l'avons dit plus haut, ou par la fusion à une température élevée de la seconde; mais, une fois solidifiée, elle passe bientôt, en partie, à l'autre état fusible vers 100°.

De l'acide sulfurique anhydre, enfermé dans un tube scellé à la lampe et chauffé au bain-marie, commence à fondre à une température peu élevée, mais sa fusion n'est que partielle et elle le demeure même à des températures bien plus élevées que celle à laquelle elle a commencé. Après fusion complète, l'acide refroidi à la température ordinaire reste quelquefois assez longtemps liquide; à zéro, il se solidifie très rapidement. Si alors on le réchauffe immédiatement après, il fond facilement et ne laisse qu'un faible résidu; mais au bout de quelques jours la proportion de ce résidu est bien plus considérable. Avec une préparation datant de trois ans, il ne restait presque plus de produit fondant au-dessous de 100°. En opérant ainsi par fusions partielles et par décantations, on arrive à isoler un produit fondant vers + 18°, et un autre

qui ne se modifie que vers 100°, en repassant à l'état d'acide très fusible.

Il est assez probable que l'acide très fusible a un poids moléculaire représenté par SO^3, tandis que l'autre aurait un poids moléculaire double S^2O^6. L'existence de deux hydrates, l'un SO^3H^2O et l'autre $S^2O^6H^2O$, donnant des sels distincts, et de deux chlorures, SO^2Cl^2 et $S^2O^5Cl^2$, s'accorde avec cette manière de voir.

La présence simultanée des deux modifications rend très difficile la mesure du point d'ébullition. L'acide fixe se volatilise sans fondre quand on le chauffe en vase ouvert; l'acide fusible entre en ébullition vers 46°.

Les observations de Marignac n'avaient pas été confirmées par M. Buff. M. Schultz-Sellack, qui a repris la question (*Deut. chem. Gesellsch.*, t. III, p. 215), signale les faits suivants. L'anhydride liquide bien pur se solidifie d'une manière constante à 16°, en longs prismes transparents, fusibles à la même température. Pendant cette fusion, il reste souvent des flocons blancs qui deviennent plus volumineux et forment des masses mamelonnées de fines aiguilles qui finissent par convertir tout le liquide en un solide feutré. Cette transformation se produit toujours lorsqu'on conserve l'acide liquide à 25°; au-dessus de 27°, elle ne continue pas. Le produit modifié ne se liquéfie que peu à peu à une température supérieure à 50°.

Le coefficient de dilatation de l'acide sulfurique liquide à 20° est considérable et égal à près des 2/3 de celui des gaz, 0,0027; il bout à 46°, sous la pression de 760 millimètres. L'acide modifié, au contraire, n'émet que lentement des vapeurs; dans le vide, à 20°, il n'acquiert qu'après plusieurs jours une tension de 30 à 40 millimètres, tandis que la tension de vapeur de l'acide liquide à 20° est de 200 millimètres. Ces faits, bien que différents par les détails de ceux publiés par Marignac, établissent néanmoins plus nettement encore l'existence de deux modifications : l'une qui fond et se solidifie à + 16° et bout à + 46°, cristallisant en longs prismes incolores; l'autre, se formant au dépens de la première maintenue à 25°, constitue des aiguilles blanches très fines et se liquéfie lentement au-dessus de 50°, en passant à l'état d'acide fusible à 16°.

La densité de l'acide sulfurique anhydre est égale à 1,97 à + 20° (Bussy); sa densité de vapeur a été trouvée égale à 2,76, nombre conduisant à la formule SO^3 (2 volumes), qui exige 2,76.

L'acide anhydre bien pur ne rougit pas le papier de tournesol sec et ne commence à agir comme caustique sur la peau qu'après s'être hydraté; il s'unit avec incandescence à la baryte et à la chaux anhydres et légèrement chauffées. Projeté dans l'eau, il s'y dissout et s'y combine en *produisant* le bruit d'un fer rouge; il noircit et carbonise le sucre et le

pier. Au rouge, sa vapeur est décomposée en oxygène et en acide sulfureux. Le rapport en volumes des deux gaz est de 1 : 2; ce qui fixe la composition du produit, lorsqu'on connaît celle de l'acide sulfureux :

2 volumes acide sulfureux (SO^2) + 1 volume oxygène (O).

Le soufre, au contact de l'acide sulfurique anhydre, devient d'abord bleu, puis brun, par suite d'une combinaison particulière; mais il y a bientôt réduction, même à 0°, et il se dégage de l'acide sulfureux.

Le sélénium absorbe l'acide sulfurique en donnant une poudre grenue jaune. Si l'on chauffe vers 100°, l'union des deux corps est plus rapide, mais il se forme alors beaucoup d'acides sélénieux et sulfureux. Cette combinaison a pour formule $Se . SO^3$; l'eau ou une douce chaleur en séparent du sélénium intact.

Au contact de l'acide sulfurique anhydre, l'iode fournit d'abord une bouillie, puis une masse cristalline feuilletée contenant I^2SO^3.

Le tellure donne également un composé spécial. C'est à la production de ces corps que sont dues les dissolutions du soufre en bleu, du sélénium en vert foncé, puis en jaune, du tellure en rose, dans l'acide sulfurique de Nordhausen.

Quelques sulfures, sulfures de potassium, de plomb, d'antimoine, réagissent plus ou moins vivement sur l'acide anhydre avec production d'acide sulfureux et d'un sulfate; les sulfures de fer et de cuivre sont sans action.

L'acide sulfurique anhydre s'unit à l'ammoniaque sèche dans le rapport de $2SO^3$ à $6AzH^3$.

Chauffé avec du sel marin fondu, il donne le chlorure $S^2O^5Cl^2$, et du bisulfate de soude $2(S^2O^6) + 2ClNa = S^2O^5Cl^2 + S^2O^6Na^2O$ (Rosenstiehl). Le même chlorure s'obtient par l'action de l'acide sulfurique anhydre sur le perchlorure de carbone :

$$CCl^4 + S^2O^6 = \underset{\text{Oxychlorure de carbone.}}{COCl^2} + S^2O^5Cl^2.$$

Le protochlorure de carbone C^2Cl^4 (éthylène perchloré), chauffé à 150° avec de l'acide sulfurique anhydre, donne de l'acide sulfureux et de l'aldéhyde perchlorée :

$$C^2Cl^4 + SO^3 = C^2Cl^4O + SO^2.$$

Avec le sesquichlorure de carbone, C^2Cl^6, la réaction commence à 100° et fournit de l'aldéhyde perchlorée et le chlorure $S^2O^5Cl^2$:

$$C^2Cl^6 + S^2O^6 = C^2Cl^4O + S^2O^5Cl^2.$$

En général, les clorures de métalloïdes échangent une partie ou la totalité de leur chlore contre de l'oxygène emprunté à l'acide sulfurique, oxygène qui se trouve remplacé par une quantité équivalente de chlore. On obtient tantôt le chlorure de sulfuryle $S\theta^2Cl^2$, tantôt le chlorure disulfurique $S^2\theta^5Cl^2$, quelquefois aussi le chlorure de thionyle $S\theta Cl^2$.

Le chlorure de bore réagit à 120°, d'après l'équation

$$2(BoCl^3) + 4S\theta^3 = 3S\theta^2Cl^2 + Bo^2\theta^3 . S\theta^3.$$

Après distillation du chlorure $S\theta^2Cl^2$, la combinaison borique reste sous la forme d'une masse compacte, qui se décompose en acide borique et en acide sulfurique par la chaleur ou par l'eau.

Le chlorure de silicium se comporte comme le perchlorure de carbone ; il engendre $S^2\theta^5Cl^2$ probablement d'après l'équation

$$SiCl^4 + 2S\theta^3 = SiCl^2\theta + S^2\theta^5Cl^2.$$

Le tétrachlorure de soufre SCl^4 réagit sur l'acide sulfurique anhydre en donnant du chlorure de thionyle $S\theta Cl^2$, et du chlorure disulfurique, $S^2\theta^5Cl^2$, ainsi que de l'acide sulfureux et du chlore. On a

$$SCl^4 + 2S\theta^3 = S\theta Cl^2 + S^2\theta^5Cl^2,$$
$$SCl^4 + S\theta^3 = S\theta Cl^2 + S\theta^2 + Cl^2.$$

L'acide hypochloreux gazeux est absorbé par l'acide sulfurique anhydre et fondu ; il s'unit à lui sous la forme d'un beau corps rouge, cristallisé, renfermant $4S\theta^3 . Cl^2\theta$, que l'eau décompose en acide sulfurique hydraté et en acide hypochloreux dissous.

L'action de l'acide sulfurique anhydre sur l'acide hypoazotique donne, avec un dégagement de gaz, une masse fusible, blanche, cristalline, dont la composition approximative est $2S\theta^3 . Az^2\theta^5$; elle se dissout dans l'eau sans trop de violence.

Si l'on fait arriver dans un ballon contenant de l'acide sulfurique anhydre fondu les gaz provenant de la décomposition de l'eau régale, après les avoir desséchés, il se produit avec dégagement de chaleur une combinaison cristallisée en lamelles blanches, fusibles, que l'eau décompose en acides sulfurique, chlorhydrique et azotique hydratés et en bioxyde d'azote. Sa composition est exprimée par la formule

$$S\theta^3 + Az\theta Cl.$$

Mise en présence de l'acide sulfurique monohydraté, elle donne lieu à un dégagement tumultueux d'acide chlorhydrique et, si l'on distille, on recueille un liquide incolore, qui n'est autre que la combinaison des acides sulfurique et chlorhydrique de Williamson, $S\theta^3 . ClH$.

Reich a signalé la production de cristaux formés dans le grillage des pyrites arsenicales et condensés dans les tuyaux de dégagement. Ils représentent une combinaison d'acides arsénieux et sulfurique anhydres $SO^3 . As^2O^3$. La chaleur et l'eau les dédoublent en ces deux constituants.

En dissolvant l'acide arsénieux dans l'acide de Nordhausen, il se sépare de fines aiguilles brillantes, décomposables par l'eau et contenant

$$4SO^3 . As^2O^3.$$

On obtient, dans les mêmes conditions, avec l'acide antimonieux, un composé

$$4SO^3 . Sb^2O^3.$$

Vers 130° l'acide sulfurique anhydre réagit régulièrement sur le sulfure de carbone. On a

$$CS^2 + SO^3 = \underset{\text{Oxysulfure de carbone.}}{CSO} + SO^2 + S.$$

L'acide sulfurique anhydre s'unit directement, molécule à molécule, avec : l'acide monohydraté, $SO^3H^2OSO^3$; le sulfate de potasse neutre, $SO^3K^2OSO^3$; le sulfate acide de potasse, SO^3KHOSO^3 ; le sulfate d'argent, $SO^3Ag^2OSO^3$; le sulfate de baryte, $SO^3Ba_{\prime\prime}OSO^3$. Tous ces corps sont définis et cristallisés. Il se combine aux chlorures alcalins et au chlorure d'argent ; l'azotate de potasse absorbe beaucoup d'acide sulfurique anhydre. En refroidissant convenablement l'acide azotique monohydraté pendant qu'on y dirige des vapeurs d'acide sulfurique anhydre, on peut obtenir des cristaux incolores, brillants et très déliquescents, qui renferment

$$SO^3 . Az^2O^5 + 3SO^3H^2O.$$

Hydrates de l'acide sulfurique. — On en connaît plusieurs, qui se présentent avec des caractères tranchés, permettant de les envisager comme des composés définis. En les rangeant d'après l'ordre croissant de la proportion d'eau nous avons :

1° Le semihydrate ou hydrate disulfurique, $2(SO^3)H^2O$; $S^2O^6H^2$.

2° Le monohydrate ou acide sulfurique anglais, des chambres de plomb, acide sulfurique normal, SO^3H^2O ou SO^4H^2.

3° Le bihydrate, $SO^3 2H^2O$ ou $SO^4H^2H^2O$.

Ces corps sont tous cristallisables.

4° Le maximum de contraction éprouvé par les mélanges d'eau et d'acide sulfurique monohydraté correspondant à un mélange de 1 molécule d'acide normal *avec 2 molécules* d'eau, on est conduit à admettre

l'existence d'un hydrate à 3 molécules d'eau, $SO^2 3H^2O$, bien que ce corps ne puisse être obtenu à l'état solide.

Hydrate disulfurique, $2(SO^3)H^2O$. — Il forme la majeure partie de l'acide de Nordhausen de bonne qualité, ou des acides fumants, très riches en acide anhydre, obtenus en réunissant les premiers produits de la distillation de l'acide fumant du commerce ; ceux-ci se solidifient à la température ordinaire ; en égouttant la partie cristallisée pour la refondre, la solidifier et l'égoutter à nouveau, on arrive à un corps cristallisé fondant d'une manière constante à 35° et offrant la composition indiquée plus haut. Une augmentation et une diminution dans la proportion d'eau déterminant tous deux un abaissement du point de fusion, il est évident qu'il s'agit d'un principe défini.

On le prépare plus facilement en mélangeant l'acide monohydraté SO^3H^2O à de l'acide anhydre liquide employé en léger excès et en faisant cristalliser. Les cristaux sont exposés sous une cloche au-dessus d'un vase rempli d'acide sulfurique normal qui absorbe l'excès d'acide anhydre. Ils n'ont qu'une tension de vapeur très faible et ne sont pas altérés par un courant d'air sec. On connaît une série de sels neutres et acides, $S^2O^6M^2O$ ou S^2O^7M, S^2O^6MHO ou S^2O^7MH, qui correspondent à cet acide. La modification peu fusible de l'acide sulfurique anhydre en représenterait le dérivé anhydre S^2O^6 et le chlorure disulfurique $S^2O^5Cl^2$ en serait le chlorure.

L'acide fumant du commerce, appelé acide de Saxe, de Nordhausen, est un mélange de l'hydrate précédent avec un excès d'acide anhydre ou plus souvent avec du monohydrate. Il se prépare en Saxe par la décomposition sèche du sulfate ferreux. Ce sel, qui renferme 7 molécules d'eau de cristallisation, est chauffé sur une plaque au contact de l'air, pour expulser la majeure partie de l'eau, puis introduit dans des vases coniques en terre, disposés sur trois rangées horizontales, superposées dans un four à galère qui en contient cent vingt. Leur extrémité s'engage dans un récipient également en terre, contenant de l'acide sulfurique concentré. Le sulfate ferreux sec se décompose d'abord en acide sulfureux et en sous-sulfate ferrique, qui, à une température plus élevée, se résout en peroxyde et en acide anhydre ; ce dernier se condense dans les récipients.

La réaction se formule ainsi :

SO^3FeO7H^2O chauffé modérément perd 6 molécules d'eau et donne SO^3FeOH^2O. En élevant la température on a

$$2(SO^3FeOH^2O) = 2H^2O + SO^2 + SO^3Fe^2O^3,$$
$$SO^3Fe^2O^3 = SO^3 + Fe^2O^3.$$

M. Winkler a proposé de faire réagir l'acide sulfureux sur l'oxygène,

en présence de l'amiante platiné ; l'oxygène dans ce cas ne peut être remplacé par de l'air, qui donne des rendements trop faibles.

L'acide sulfurique fumant a reçu depuis quelque temps d'importantes applications dans la fabrication des dérivés sulfoconjugués des carbures, tels que l'anthracène et la benzine, préparés en vue de fabriquer des matières colorantes, alizarine, éosine, etc. Il sert depuis longtemps à l'obtention de l'acide sulfindigotique.

Il est liquide ou solide suivant la température ambiante ; son point de fusion varie aussi avec sa richesse en acide anhydre ; il est généralement coloré en brun plus ou moins foncé par des matières organiques (peut contenir de l'acide sulfureux et un peu de matière minérale fixe (oxyde de fer) ; mais il est toujours exempt de composés nitrés. Il entre en ébullition au-dessous de 100° et dégage de l'acide anhydre.

Acide sulfurique monohydraté ou normal, [SO^2H^2O ou SO^4H^2] SO^3HO.

C'est un produit de fabrication industrielle et les chimistes n'ont à se préoccuper que des moyens de le purifier et de l'amener à un degré de concentration équivalant à la formule. Gay-Lussac (Mémoire sur l'alcalimétrie ; *Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), t. XXXIX, p. 339) avait observé que l'acide sulfurique le plus concentré que l'on puisse obtenir par distillation retient un peu plus qu'un équivalent d'eau. Bineau (*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XXIV, p. 342) trouve que l'excès d'eau, par rapport au monohydrate, correspond à 1 pour 100. Marignac (*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XXXI, p. 189) fixe à 1/12 de molécule d'eau excédante. L'acide sulfurique, après une longue ébullition du liquide concentré du commerce (acide sulfurique anglais), a donc pour composition $SO^3H^2O + 1/12 H^2O$. On arrive au même résultat en distillant l'acide fumant. Dans le premier cas, c'est l'eau qui s'élimine jusqu'à une certaine limite qui ne peut être dépassée ; dans le second, l'acide monohydraté se dissocie partiellement en perdant de l'acide anhydre, jusqu'à ce que l'on ait atteint la même limite, ($SO^3H^2O + 1/12 H^2O$). Ce dernier fait est vérifié directement ; l'acide anhydre se solidifie dans le récipient pendant les premiers moments de la distillation de l'acide réellement monohydraté. L'acide sulfurique monohydraté offre donc, malgré le dégagement notable de chaleur qui accompagne sa formation, des phénomènes du même ordre que d'autres hydrates d'acides.

Le petit excès d'eau signalé ci-dessus modifie assez notablement quelques-unes des propriétés de l'acide. Ainsi, le produit concentré par distillation se solidifie à — 34° d'après certains traités de chimie, à 0° d'après Jacquelain et Marignac ; tandis que l'acide monohydraté pur

est solide jusqu'à +10°,5, température à laquelle il fond; il ne fume pas à l'air à la température ordinaire, mais il suffit de le chauffer vers 30 ou 40° pour qu'il dégage quelques fumées. Si on le chauffe dans une cornue, la production de vapeur s'accroît graduellement; l'ébullition paraît commencer vers 290°, mais le thermomètre monte rapidement et ne devient stationnaire que vers 338°, lorsqu'il cesse de se dégager de l'acide fumant. Sa densité, rapportée à celle de l'eau à zéro, a été trouvée égale à

1,854 à	0°
1,842 à	12°
1,830 à	24°

La densité de vapeur de l'acide monohydraté, prise à la température de 440°, a été trouvée égale à 1.74, ce qui conduit à 4 volumes pour la formule SO^4H^2; mais tout porte à croire que l'hydrate n'existe plus en vapeur, qu'il est complètement décomposé en eau et en acide anhydre. D'une part, la chaleur latente de vaporisation pour 1 molécule a été trouvée presque égale à la chaleur de formation de l'hydrate, et d'un autre côté la dissociation, qui commence déjà à 40°, peut très bien se terminer à 400° par une décomposition complète.

Le monohydrate liquéfié ou l'acide commercial à 66° Baumé constitue un liquide oléagineux, très caustique, qui détruit rapidement l'épiderme et la peau et qui ne doit être manié qu'avec quelques précautions.

On obtient l'acide monohydraté en soumettant à la congélation l'acide le plus concentré que l'on puisse préparer par la distillation de l'acide du commerce ou de l'acide fumant. Les cristaux qui se forment alors un peu au-dessous de zéro sont égouttés, refondus et solidifiés par le froid, et ainsi de suite, jusqu'à ce que l'on ait atteint un point de fusion constant et égal à 10°,5. On peut, plus simplement, ajouter un peu d'acide anhydre à l'acide concentré et faire cristalliser; si l'opération est conduite assez lentement, il se forme de gros prismes transparents, entrecroisés.

L'affinité de l'acide anhydre pour l'eau n'est pas encore satisfaite par sa combinaison avec 1 molécule de ce corps. L'acide monohydraté en est encore très avide et dégage, en se dissolvant dans un excès de ce liquide, 17 850 calories, quantité de chaleur presque égale à celle de la formation du monohydrate. Il attire rapidement l'humidité de l'air et carbonise les matières organiques, telles que le bois, le sucre; aussi peut-on l'utiliser avec avantage comme substance desséchante. La ponce imbibée d'acide sulfurique concentré sert à enlever la vapeur d'eau aux

non absorbables par cet agent. Pendant l'évaporation des liquides
ı le vide, on évite la saturation en plaçant sous la cloche de la ma-
ıe pneumatique un vase plat rempli à moitié d'acide sulfurique
ɜntré.

ihydrate. — Lorsqu'on refroidit à quelques degrés au-dessous de
un acide monohydraté étendu d'un peu moins d'eau que la propor-
qu'il renferme déjà, il se sépare de gros cristaux prismatiques, fusi-
à + 8°,5 (Marignac), + 7°,5 (I. Pierre et Puchot), et renfermant
olécules d'eau pour 1 molécule d'acide anhydre : $SO^3 . 2H^2O$ ou
$^2H^2 . H^2O$. Ils appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique ;
densité à 17°,5 est de 1,788. Sous l'influence de la chaleur, le
drate commence à bouillir à 224°, mais se décompose de manière
nner comme produit distillé un acide plus aqueux et comme résidu
nonohydrate. Il se maintient facilement en surfusion, même à zéro, et
ristallise alors que vers — 8°, mais en même temps la température
ve à + 7°,5.

parties de cet hydrate solide mélangées à 8 parties de neige pro-
ent un abaissement de température à — 26°,5. Le refroidissement
lus considérable qu'avec l'acide plus concentré et liquide, qui dé-
ppe plus de chaleur au contact de l'eau.

vec des mélanges de glace et d'acide sulfurique, le phénomène ther-
ue est égal à la différence algébrique entre la chaleur de combinaison
'eau avec l'acide et la chaleur de fusion de la glace et de l'acide
loyé. Cette différence est négative, mais sa valeur absolue est d'au-
plus élevée que le premier terme est moins grand.

ous avons déjà dit que le maximum de contraction correspond à
olécules d'eau pour 1 molécule d'acide, ce qui tend à établir l'exis-
e de l'hydrate $SO^3 . 3H^2O$. Les expériences électrolytiques de
lourgoin conduisent à des conclusions analogues. L'acide étendu se
ɜntre au pôle positif et la décomposition porte exclusivement sur
drate $SO^3 . 3H^2O$. On a au pôle positif $SO^3 + O^3$, et au pôle négatif H^6.
phénomènes sont les mêmes lorsqu'on emploie $SO^4H^2 + 4H^2O$ ou
$^2H^2 + 250H^2O$.

homsen (*Berichte der deut. chem. Gesellsch.*, t. III, p. 496) a étu-
avec soin les dégagements de chaleur qui accompagnent la disso-
on et la dilution de l'acide sulfurique. Pour un système composé
$SO^3 \alpha H^2O + (100 - \alpha)H^2O$ la quantité de chaleur émise, lors du
lange, pour diverses valeurs de α, a été trouvée conforme aux indica-
ns du tableau I.

I

α	CALORIES POUR $SO^3(H^2O)^\alpha + (100-\alpha)$
1	10650
2	10578
3	7486
4	5742
6	3768
10	1911
20	602
50	174

Pour un système composé de $SO^3(H^2O)^\alpha + \alpha H^2O$ on a trouvé :

II

α	CALORIES POUR $SO^3(H^2O)^\alpha + \alpha H^2O$
50	174
100	206
200	248
400	328
800	216

On tire de là, pour des systèmes composés de $SO^4H^2 + \alpha H^2O$:

III

α	CALORIES POUR $SO^4H^2 + \alpha H^2O$.
1	6272
2	9564
3	11108
5	13082
9	14940
19	16248
49	16676
99	16850
199	17056
499	17304
799	17632
1599	17848

$SO^3 + Aq$ donnerait 38 871 calories, avec $Aq = \infty H^2O$.

La formule empirique $Q = \frac{\alpha}{\alpha + 1,8615} \times 17994$ calories r
ces résultats.

On voit que des mélanges déjà dilués dégagent encore de la cl
lorsqu'on les étend davantage, mais c'est pour les premières mol
que la réaction thermique est la plus forte : $SO^3 + H^2O$ donne 9

alories; $S\Theta^4H^2 + H^2\Theta$ donne 6272 calories; $S\Theta^4H^2H^2\Theta + H^2\Theta$ donne 092 calories; $S\Theta^4H^2(H^2\Theta)^2 + H^2\Theta$ donne 1744 calories; $S\Theta^4H^2$ 99 $(H^2\Theta) + 800\,H^2\Theta$ donne 216 calories.

La table suivante fournit la richesse en acide sulfurique monohydraté de solutions sulfuriques d'une densité et d'un degré aréométrique donnés, à 15° (Kolb, *Soc. ind. de Mulhouse*, 1872, p. 209).

DEGRÉ BAUMÉ.	DENSITÉ.	$S\Theta^4H^2$ P. 100.	DEGRÉ BAUMÉ.	DENSITÉ.	$S\Theta^4H^2$ P. 100.
0.	1,000	0,9	34.	1,308	40,2
1.	1,007	1,9	35	1,320	41,6
2.	1,014	2,8	36.	1,332	43,0
3.	1,022	3,8	37.	1,345	44,4
4.	1,029	4,8	38.	1,357	45,5
5.	1,037	5,8	39.	1,370	46,9
6.	1,045	6,8	40.	1,383	48,3
7.	1,052	7,8	41	1,397	49,8
8.	1,060	8,8	42.	1,410	51,2
9.	1,067	9,8	43.	1,424	52,8
10.	1,075	10,8	44.	1,438	54,0
11	1,083	11,9	45.	1,453	55,4
12.	1,091	13,0	46.	1,468	56,9
13.	1,100	14,1	47.	1,481	58,3
14.	1,108	15,2	48.	1,498	59,6
15.	1,116	16,2	49.	1,514	61,0
16.	1,125	17,3	50.	1,530	62,5
17.	1,134	18,5	51.	1,540	64,0
18.	1,142	19,6	52.	1,563	65,5
19.	1,152	20,8	53.	1,580	67,0
20.	1,162	22,2	54.	1,597	68,6
21.	1,171	23,3	55.	1,615	70,0
22.	1,180	24,5	56.	1,634	71,6
23.	1,190	25,8	57.	1,652	73,2
24.	1,200	27,1	58.	1,671	74,7
25.	1,210	28,4	59.	1,691	76,4
26.	1,220	29,6	60.	1,711	78,1
27.	1,230	31,0	61.	1,732	79,9
28.	1,241	32,2	62.	1,753	81,7
29.	1,252	33,4	63.	1,774	84,1
30.	1,263	34,7	64.	1,796	86,5
31.	1,274	36,0	65.	1,819	89,7
32.	1,285	37,4	66.	1,842	100,0
33.	1,297	38,8			

Propriétés chimiques de l'acide monohydraté. — A la chaleur rouge vapeurs sont décomposées en oxygène, en acide sulfureux et en eau. I. Deville et Debray ont fondé sur cette propriété une méthode de paration de l'oxygène, décrite au tome I, page 407.

Il est réduit à chaud par le soufre, le phosphore, l'arsenic, le carbone, sélénium, le tellure et par beaucoup de métaux, comme le mercure, le ivre, l'argent; dans ces conditions il se forme de l'acide sulfureux et s produits oxygénés qui, suivant leur nature, se combinent ou non à l'acide sulfurique (acides phosphoreux, arsénieux, sélénieux, carbo-

nique; oxydes basiques de mercure, de cuivre et d'argent). Le plomb est également attaqué par l'acide concentré et bouillant, avec production d'acide sulfureux et de sulfate de plomb. Le plomb pur est plus énergiquement altéré que s'il est allié à quelques centièmes d'antimoine.

L'amalgame de zinc réduit l'acide monohydraté; il se dégage de l'hydrogène, de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfureux; en même temps la liqueur devient laiteuse par la mise en liberté de soufre.

M. Dumas a fait remarquer il y a longtemps qu'à une température relativement peu élevée l'hydrogène peut réduire l'acide sulfurique avec mise en liberté d'acide sulfureux.

La manière dont l'acide sulfurique concentré se comporte avec certains composés oxygénés de l'azote offre de l'intérêt; le produit qui résulte de ces réactions joue un rôle dans la fabrication de l'acide sulfurique : il est connu sous le nom de *cristaux des chambres de plomb*. Nous avons déjà vu que l'acide anhydre s'unit à l'acide azoteux ou à l'acide hypoazotique, dans ce dernier cas avec dégagement d'oxygène, pour donner un composé de formule $S^2O^6Az^2O^3$.

Les véritables cristaux des chambres de plomb contiennent de l'eau et ont pour formule

$$S^2Az^2O^9H^2O \quad \text{ou} \quad SO^3H^2O + SO^3Az^2O^3.$$

Ils se produisent dans diverses circonstances : 1° dans l'action de l'acide sulfureux sec sur l'acide azotique monohydraté maintenu à basse température; le liquide se prend à la fin en une bouillie cristalline; 2° par l'union directe, avec élévation de température, de l'acide azoteux et de l'acide sulfurique monohydraté, ou encore par l'action de l'oxygène sur le bioxyde d'azote en présence de l'acide sulfurique; dans ce cas l'oxydation du bioxyde ne dépasse pas la formation d'acide azoteux. L'acide hypoazotique ne se combine à l'acide sulfurique que d'une manière instable; la chaleur détruit facilement le composé en dégageant de l'oxygène et en donnant les cristaux des chambres; 3° par l'action de l'acide sulfureux humide sur l'acide hypoazotique. L'acide sulfureux humide mis en présence de l'acide azoteux ne donne que de l'acide sulfurique et du bioxyde d'azote. L'acide sulfurique et l'acide azotique se mélangent sans réaction.

Les cristaux des chambres se décomposent par l'eau; le quart environ de l'azote se dégage sous la forme de bioxyde (23,3 centièmes), les trois autres quarts donnent de l'acide azoteux mélangé à de l'acide nitrique (de la Provostaye, R. Weber, Winkler, Rammelsberg).

Fabrication de l'acide sulfurique monohydraté. — La fabrication de l'acide sulfurique concentré, dit à 66°, ou d'un acide plus étendu,

ait l'objet d'une industrie considérable, dont nous fixerons l'importance ar un nombre : on peut évaluer sa production actuelle et annuelle en urope à 800 000 tonnes. Il nous est impossible d'entrer dans tous s développements et de donner la description détaillée des procédés et s appareils; nous dépasserions le but et les dimensions de ce traité. e lecteur les trouvera dans le *Traité de Chimie industrielle* de Payen, lition de 1877, revue par M. Vincent (t. I, p. 278), et dans l'excelnt article du *Dictionnaire de M. Wurtz* (t. III, p. 136), article régé par un savant industriel aussi distingué que compétent dans cette estion. Nous nous contenterons d'un rapide aperçu des procédés et la théorie de l'opération.

Connu depuis le milieu du dixième siècle, époque à laquelle il en est it mention dans les écrits d'un alchimiste persan, Abou-Bekr Al Rhasès, ort en 940, l'acide sulfurique se préparait jusqu'au dix-septième siècle r la distillation du vitriol vert. Dès lors, on commença à le fabriquer petit par l'oxydation de l'acide sulfureux en présence de l'air humide. icolas Lefebvre et Lémery indiquèrent les premiers l'utilité de l'addition salpêtre au soufre. L'oxydation se faisait dans de grandes cloches en rre de 300 litres de capacité. En 1746 Roebuck et Garbett érigèrent premières chambres de plomb à Birmingham. Depuis lors, cette industie s'est développée et a progressé d'année en année, pour atteindre les roportions colossales où elle est arrivée de nos jours.

Les travaux de Clément et Desormes, de Gay-Lussac, de Pelouze et de M. Peligot provoquèrent des perfectionnements importants dans les procédés, en donnant la théorie des réactions accomplies. Par la combustion au contact de l'air du soufre libre ou du soufre combiné dans les pyrites de fer, on obtient le gaz sulfureux. Celui-ci est mis en contact, dans de vastes chambres, avec de l'air, de l'eau et des produits oxygénés de l'azote. On part généralement de l'acide azotique, qui se trouve promptement ramené à un degré inférieur d'oxydation. De fait, le véritable agent oxydant est l'air; les composés oxygénés de l'azote servent d'intermédiaires indispensables et leurs relations de transformations réciproques sont telles, qu'avec une très petite dose de composés nitriques, un excès d'air et de la vapeur d'eau, on peut oxyder et transformer en acide sulfurique hydraté des quantités pour ainsi dire indéfinies ou tout au moins très considérables d'acide sulfureux.

Supposons, pour fixer les idées, que la production de l'acide sulfureux ait lieu par la combustion du soufre brut dans le four de la figure 102, le chargement se faisant par les portes A, A', A'', le tirage par les registres O, O', O'' et l'écoulement des gaz par le tube T. Le mélange de l'acide sulfureux avec les produits nitriques nécessaires à la réaction peut s'effectuer et s'effectue dans beaucoup de fabriques d'une

manière très simple, en plaçant, au milieu du soufre brûlant, une m
mite qui contient un mélange d'azotate de soude et d'acide sulfuri
à 60° Baumé, dans les proportions de combinaison; l'acide azoti

Fig. 102. — Fabrication de l'acide sulfurique. — Four à combustion du soufre.

hydraté résultant de cette réaction se vaporise et se trouve aussitô
contact avec l'atmosphère sulfureuse, qui le ramène à l'état d'acides
teux et hypoazotique gazeux :

$$\left[\begin{array}{l} 2\,(S\Theta^2) + Az^2\Theta^5 Aq = 2\,(S\Theta^3)\,Aq + Az^2\Theta^3 \\ S\Theta^2 + Az^2\Theta^5 Aq = (S\Theta^3)\,Aq + Az^2\Theta^4\,; \end{array}\right]$$

ceux-ci pénètrent dans la chambre de plomb avec un excès d'ac
sulfureux. Les gaz y rencontrent l'air et la vapeur d'eau nécessaires p

Fig. 103. — Cuvette de la chambre de plomb.

continuer la transformation. La figure 103 représente la cuvette d
chambre de plomb.

D'autres fois on fait arriver directement l'acide azotique dans
chambre de plomb où on le met en contact avec le gaz sulfureux, sur

surface étendue, au moyen d'un dispositif convenable. Les figures 104 et 105 représentent deux installations semblables. L'acide nitrique

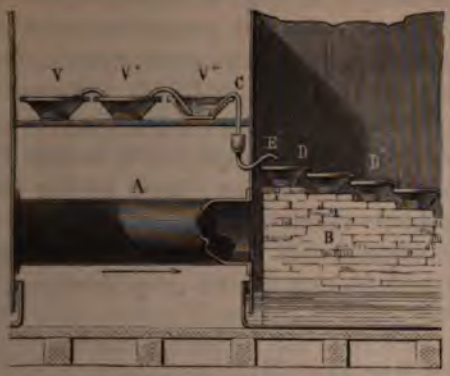


Fig. 104. — Disposition pour l'introduction de l'acide azotique dans les chambres de plomb.

contenu dans les terrines V, V', V'', qui communiquent entre elles par des siphons à niveau amorcés, s'écoule en cascade dans les terrines

Fig. 105. — Coulettes plates en verre pouvant remplacer les terrines E, D, D' de la figure 104.

E, D, D' et entre en réaction avec l'acide sulfureux qui arrive par le gros tube A. Le résultat final est le même que tout à l'heure.

Un tirage convenable amène la dose d'air nécessaire à la transformation totale de l'acide sulfureux en acide sulfurique, tandis que des chaudières chauffées par la chaleur de combustion du soufre fournissent la vapeur d'eau. En *résumé, quel que soit le* procédé employé pour obtenir

l'acide sulfureux, que l'on brûle du soufre ou des pyrites, dans des fou convenablement appropriés à chaque matière première, que l'acide az tique soit immédiatement mélangé en vapeur à l'acide sulfureux av l'entrée dans la chambre ou que le premier contact n'ait lieu que d la chambre elle-même, on finit par avoir en présence, dans l'atmosphè qui la remplit et qui y circule, de l'acide sulfureux, de l'oxygè de l'azote, de la vapeur d'eau et des composés nitrés, acides azoteux hypoazotique. Ce sont ces derniers qui jouent le rôle d'intermédiai

Théoriquement on peut admettre, d'après les faits connus, que d un semblable mélange l'acide sulfureux, l'oxygène et la vapeur d'e s'unissent et se condensent sous la forme d'acide sulfurique aqueux; l composés nitrés se retrouvent à la fin ce qu'ils étaient au début. On en effet :

$$\left\{\begin{array}{c} Az^2O^5 + 2H^2O + Aq + (S\theta^2)^2 = 2(Az\theta) + 2(S\theta^4H^2.Aq), \\ 2Az\theta + O^2 = Az^2\theta^4, \\ Az^2O^5 + H^2O + Aq + SO^2 = 2(Az\theta) + S\theta^4H^2.Aq. \end{array}\right\}$$

$$\begin{array}{c} AzO^4 + 2HO + Aq + 2SO^2 = AzO^2 + 2(SO^3HO)Aq, \\ AzO^2 + O^2 = AzO^4, \\ AzO^5 + HO + Aq + SO^2 = AzO^2 + (SO^3HO)Aq. \end{array}$$

Il est difficile de préciser davantage et de dire laquelle des deux ré ductions domine, celle de l'acide hypoazotique ou celle de l'acide az teux; il est même probable qu'elles s'effectuent toutes deux dans u rapport d'intensité dépendant des conditions de composition et de tem pérature du mélange complexe.

On a supposé que l'acide hypoazotique était ramené par l'eau à l'éta d'acide nitrique et de bioxyde d'azote; ce dernier se transformerait a contact de l'air en acide hypoazotique.

Le cycle est alors exprimé par les équations

$$\left\{\begin{array}{c} Az^2O^8H^2O \text{ ou } 2(AzO^5H) + S\theta^2 = S\theta^4H^2 + Az^2\theta^4, \\ 3(Az^2O^4) + 2H^2O = 2Az\theta + 4(Az\theta^3H) \text{ ou } 2(Az^2\theta^3H^2\theta). \\ 2(Az\theta) + \theta^2 = Az^2\theta^4. \end{array}\right\}$$

$$\begin{array}{c} AzO^5HO + SO^2 = SO^3HO + AzO^4, \\ 3AzO^4 + 2HO = AzO^2 + 2(AzO^5HO), \\ AzO^2 + O^2 = AzO^4. \end{array}$$

R. Weber a montré qu'un acide azotique étendu, à 2 ou 3 pour 10 d'acide anhydre, tel qu'il résulterait de la condensation des vapeurs d l'atmosphère d'une chambre de plomb, n'est que très lentement attaqu par l'acide sulfureux à la température de 40°. Il est donc peu probab

que l'acide azotique est l'agent direct et sans cesse renouvelé de l'oxydation, et la première explication paraît d'autant plus exacte que l'on connaît les propriétés oxydantes énergiques de l'acide azoteux et de l'acide hypoazotique.

Le succès de l'opération et la réalisation des rendements maximum exigés par une fabrication régulière dépendent surtout des bonnes proportions entre l'acide sulfureux, l'oxygène, l'air et la vapeur d'eau. Si l'acide sulfureux arrive en doses insuffisantes, l'acide hypoazotique est transformé par la vapeur d'eau en acide nitrique qui se condense et attaque fortement les parois en plomb de la chambre. Avec un manque d'air ou d'oxygène la réaction va trop loin et amène la réduction des composés nitrés à l'état de protoxyde d'azote ou d'azote; ces deux gaz ne peuvent alors plus rentrer dans le cycle des transformations et s'échappent par la cheminée d'appel. Cet effet n'est jamais entièrement annulé; de là résulte une disparition inévitable d'une fraction des composés oxygénés de l'azote ; on y obvie par des additions graduées et nécessaires d'acide nitrique. Les progrès de la fabrication ont eu pour effet de réduire ces pertes à un minimum relativement très bas.

On a ainsi reconnu l'utilité de maintenir toujours un excès d'oxygène de 5 pour 100 environ.

Une autre cause de perte est due à l'entraînement des vapeurs nitreuses et du bioxyde d'azote par le courant continu des gaz qui, après avoir circulé dans les diverses chambres ou dans les compartiments de la chambre unique, arrivent fatalement à la cheminée. Le remède, trouvé il y a longtemps par Gay-Lussac, consiste à faire cheminer les gaz, de bas en haut, avant leur évacuation définitive, à travers une longue colonne remplie de fragments de coke constamment mouillés par de l'acide sulfurique concentré et filtrant de haut en bas. Ce liquide fixe, absorbe et dissout tous les composés nitrés, à l'exception du protoxyde d'azote et de l'azote, et peut être ramené dans les chambres où les produits nitrés utiles rentrent en activité.

Sans les tours de Gay-Lussac on consomme 7 à 8 parties d'azotate de soude pour 100 kilogrammes de soufre libre ou pour 50 kilogrammes de soufre brûlé dans les pyrites. Avec des tours suffisamment hautes, cette proportion est diminuée de moitié et plus.

Une quantité de vapeur d'eau trop faible conduit à la formation des cristaux des chambres de plomb qui prennent naissance, comme nous l'avons vu, par l'union directe de l'acide sulfureux, de l'acide hypoazotique et d'une quantité limitée d'eau, $[2\,SO^2 + Az^2O^4 + H^2O]$. La précipitation de ces cristaux a pour résultat de priver l'atmosphère de la chambre des gaz nitreux qui sont nécessaires aux réactions.

L'acide sulfurique, tel qu'il sort des chambres de plomb, marque de

51° à 52° Baumé; il est d'abord concentré dans des chaud plates en plomb (fig. 106) jusqu'au titre de 61° Baumé, puis

Fig. 106. — Coupe et plan d'un système de chaudières d'évaporation en plomb D.

des appareils en verre ou en platine, jusqu'à ce qu'il marque (l'aréomètre de Baumé.

La figure 107 donne une idée d'un alambic en platine destiné concentration de l'acide sulfurique.

Fig. 107. — Alambic en platine pour la concentration de l'acide sulfurique.

E, foyer; O, O', carneaux de circulation de la flamme; H, chaudi R, S, boule et serpentin de condensation pour l'acide étendu.

L'acide concentré et chaud qui reste dans l'alambic est soutiré moyen d'un siphon en platine dont la longue branche inclinée plo dans de l'eau, et il achève de se refroidir en passant du réservoi

plomb *a* à travers la série de touries en grès *c*, *c'*, *c''* de la figure 108 au moyen des tubes *d*, *d'*, *d''*.

L'acide sulfurique obtenu avec le soufre ne contient généralement pas d'arsenic et se trouve tout au plus souillé par du sulfate de plomb qui se précipite lorsqu'on l'étend d'eau, et plus rarement par des composés nitrés. Celui des pyrites renferme souvent, au contraire, des proportions d'acide arsénieux telles, qu'il serait impossible de le livrer au commerce

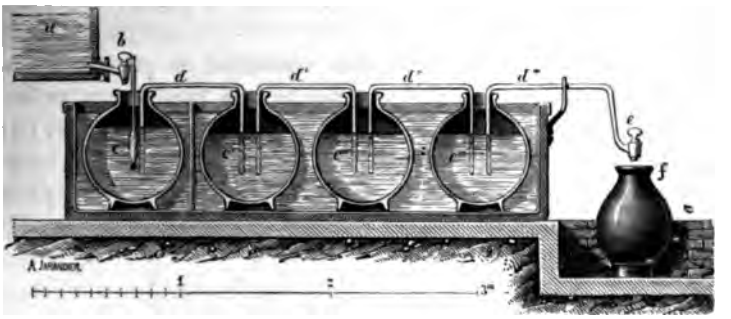


Fig. 108. — Réfrigérant pour l'acide concentré.

sans une purification préalable. La dose d'acide arsénieux peut atteindre 14 pour 10000 parties. On en élimine la majeure partie avant la concentration au moyen du sulfure de baryum ou de l'hydrogène sulfuré, qui précipitent l'arsenic sous la forme de sulfure jaune. L'acide sulfurique peut, en outre, être souillé par du sélénium et par du thallium.

On reconnaît la présence des composés nitrés en ajoutant une goutte de dissolution sulfurique d'indigo et en chauffant : il y a décoloration ; ou en versant à la surface de l'acide quelques gouttes d'une solution concentrée de sulfate ferreux : la couche de séparation des deux liquides devient brune ou rose. On utilise encore à cet effet les divers réactifs si sensibles de l'acide azoteux (voyez *Acide azoteux*).

L'arsenic se décèle par un essai à l'appareil de Marsh avec du zinc pur (voyez *Acide arsénieux*), ou en étendant le liquide avec 8 à 10 fois son poids d'eau et en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré. Le dépôt de sulfures précipités pourra servir à la recherche du plomb, du cuivre, du thallium et du sélénium.

Dans les laboratoires, on purifie l'acide sulfurique du commerce en procédant comme il suit :

Si l'on a reconnu la présence de composés azotés, on chauffe l'acide avec 0,3 pour 100 de sulfate d'ammoniaque, jusqu'à ce qu'il émette des vapeurs blanches d'acide sulfurique, et on laisse refroidir; puis on étend de 4 parties d'eau et on fait passer un courant lent d'hydrogène sulfuré en chauffant à 70°. Au bout de quelques jours de repos

tout l'arsenic et les métaux sont rassemblés au fond du vase sous la forme de précipité; on décante la partie claire, on la concentre et on la distille. La nécessité d'étendre l'acide sulfurique pour précipiter par l'acide sulfhydrique est un inconvénient que Blondlot a cherché à éviter en transformant l'acide arsénieux volatil en acide arsénique fixe, par l'addition de 0,4 à 0,5 de bioxyde de manganèse pour 100 d'acide concentré; on chauffe et on laisse reposer, puis on décante et on distille la partie claire. Cette méthode doit inspirer moins de confiance que la première.

La distillation de l'acide sulfurique concentré ne peut s'effectuer comme celle des autres liquides, en chauffant la cornue par en bas, à cause des soubresauts qui soulèvent la masse et brisent les vases. On l'évite en disposant la source de chaleur autour des parois de la cornue qu'il est convenable de recouvrir de lut sur toute sa surface, afin d'éviter les coups d'air froid. La grille à charbon annulaire de la figure 1[illegible]

Fig. 109. — Appareil pour distiller l'acide sulfurique.

permet d'exécuter cette opération sans danger. On peut aussi envelopper les parois latérales de la cornue d'une feuille de clinquant et les chauffer au moyen de becs de gaz inclinés dont la flamme vient lécher le clinquant. La condensation des vapeurs sulfuriques s'effectue facilement dans un ballon refroidi par l'air ambiant et au centre duquel débouche le col de la cornue sans intermédiaire de bouchon. En évitant l'action des matières organiques et en rejetant les premières portions aqueuses, on obtient un produit pur, incolore et marquant 66° Baumé.

Analyse. — La composition de l'acide sulfurique se détermine de la manière suivante : Un poids connu est étendu d'eau et mis en contact avec un excès pesé de litharge pure. Il se forme du sulfate de plomb. On évapore à sec et l'on pèse le résidu légèrement calciné. En retranchant du poids trouvé celui de la litharge employée, la différence donne l'acide sulfurique anhydre contenu dans le produit initial.

D'un autre côté, on oxyde par de l'acide nitrique fumant un poids connu de soufre, de manière à le convertir entièrement en acide sulfurique. On ajoute ensuite au liquide un excès de protoxyde de plomb

a évapore à sec et on calcine. Le nitrate de plomb est détruit et il ne ste que du sulfate de plomb et de l'oxyde de plomb. Le poids de ce élange, diminué de celui de l'oxyde de plomb employé, donne l'acide lfurique formé.

On a ainsi le poids du soufre et celui de l'acide sulfurique anhydre rrespondant ; la différence fournit l'oxygène.

L'acide sulfurique libre, même étendu, se reconnaît aisément par le écipité blanc insoluble dans l'acide chlorhydrique qu'il donne avec le lorure de baryum, et par la coloration noire qu'il développe lorsqu'on vapore dans une capsule en porcelaine avec un peu de sucre de canne.

L'acide sélénique est le seul acide que l'on pourrait confondre avec i, à cause de la manière identique dont il se comporte avec le lorure de baryum ; mais il suffit d'humecter avec une goutte de ce rps l'extrémité d'un fil de platine que l'on porte dans la partie réduce d'une flamme d'un bec Bunsen, en plaçant au-dessus une capsule nplie d'eau, pour voir se former à la surface externe de la porcelaine enduit rouge brique de sélénium réduit.

Usages. — Les usages de l'acide sulfurique sont tellement nomeux et variés, qu'il est impossible de les énumérer ici. Peu d'industries imiques n'en consomment pas plus ou moins. Les applications les s importantes sont : la préparation du sulfate de soude servant à la rication de la soude artificielle, celle de beaucoup d'acides libres, s superphosphates, des bougies stéariques, des sulfates de potasse, mmoniaque, etc., etc.

Acide persulfurique, $[S^2O^7]$ S^2O^7.

Récemment découvert par M. Berthelot (*Annales de Chimie et de ysique*, (5), t. XIV, p. 345), il n'est connu qu'à l'état anhydre ou en solutions plus ou moins étendues.

Il prend naissance par l'union directe de 4 volumes d'acide sulfureux ec 3 volumes d'oxygène sec ou de 1 volume d'oxygène avec 4 volumes vapeur d'acide sulfurique anhydre, sous l'influence de l'effluve ectrique à forte tension. Il paraît s'en former également de petites antités pendant la combustion du soufre dans l'oxygène.

On peut employer, pour le produire, l'appareil de M. de Wilde, modifié par M. Berthelot (voyez t. I, p. 307, fig. 165 et 166).

Dans ces conditions, en introduisant dans l'espace annulaire volumes aux d'acide sulfureux et d'oxygène, il se forme de l'acide persulfuique anhydre.

On l'obtient en dissolution par l'électrolyse des solutions moyennement concentrées d'acide sulfurique, ou lorsqu'on mélange avec précau-

tion, et en évitant toute élévation de température, une solution d'eau oxygénée avec l'acide sulfurique concentré ou étendu de moins d'une molécule d'eau.

L'acide anhydre a absolument le même aspect que l'acide sulfurique anhydre. Chauffé, il se décompose en oxygène et en acide sulfurique.

Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, sans décomposition: mais si l'on chauffe la dissolution, ou si on y introduit de la mousse de platine, l'oxygène se dégage aussitôt.

Cette même dissolution, obtenue par électrolyse, convertit l'acide sulfureux en acide hyposulfurique, tandis que l'acide persulfurique anhydre ne donne que de l'acide sulfurique :

$$S^2O^7 + SO^2 = 3SO^3.$$

L'eau le décompose avec dégagement d'oxygène et en produisant de l'acide sulfurique hydraté ; cependant une portion du composé persiste pendant longtemps et ne se détruit que peu à peu.

Avec l'eau de baryte, il se décompose aussi partiellement, mais en donnant au début un persulfate soluble.

Les propriétés les plus caractéristiques de cet acide dissous sont sa facile décomposition en oxygène et en acide sulfurique sous l'influence de la chaleur, du platine spongieux, et même spontanément. Il oxyde à froid l'iodure de potassium, le sulfate ferreux, l'acide sulfureux, le protochlorure d'étain et le mercure ; il est sans action sur l'acide arsénieux et sur l'acide oxalique, ainsi que sur le permanganate de potasse et l'acide chromique, ce qui le distingue de l'eau oxygénée, avec laquelle il peut coexister dans certaines liqueurs.

La composition de l'acide persulfurique a été déterminée en mesurant le volume d'oxygène restant après l'action de l'effluve sur un mélange à volumes égaux d'acide sulfureux et d'oxygène secs; ou bien encore, en mesurant le pouvoir oxydant par rapport à une solution titrée de protochlorure d'étain.

Acide hydrosulfureux, [SOH^2O ou SO^2H^2] SOHO.

Cet acide, qui par ses réactions et son mode de formation doit être considéré comme de l'acide sulfureux désoxygéné partiellement,

$$SO^2 - O = SO,$$

constitue le véritable acide hyposulfureux dans la série monothionique. Pas plus que l'ancien acide hyposulfureux de la série dithionique, il n'a pu être isolé de ses combinaisons salines et préparé même en solution.

Lorsqu'on ajoute de l'acide oxalique ou de l'acide tartrique à une solution d'hydrosulfite, on obtient au premier moment une liqueur jaune-orangé, possédant les caractères réducteurs de l'hydrosulfite, mais au bout de peu de temps il se sépare du soufre et il se dégage de l'acide sulfureux :

$$2(S\theta Aq) = S + S\theta^2 Aq.$$

On prépare de l'hydrosulfite de soude en introduisant 250 à 500 grammes de copeaux de zinc dans un flacon à gros goulot, et en ayant soin de ne pas les tasser, de façon qu'ils occupent la capacité entière du vase, tout en laissant disponible une grande partie de son volume. On remplit ensuite celui-ci avec une solution concentrée de bisulfite de soude marquant 35° Baumé, récemment préparée et bien saturée d'acide sulfureux ; le flacon est bien bouché et immergé dans de l'eau froide. La dissolution du zinc s'effectue avec dégagement de chaleur, mais sans production de gaz ; il se forme du sulfite neutre de soude, du sulfite de zinc et de l'hydrosulfite de soude, l'hydrogène naissant réduisant une partie du bisulfite. Lorsque la réaction est terminée, au bout de 15 à 20 minutes, le liquide incolore a perdu toute odeur sulfureuse et a acquis un pouvoir décolorant intense vis-à-vis de l'indigo et du tournesol. Un papier de tournesol blanchit immédiatement lorsqu'on l'y plonge. Il ne tarde pas à se déposer une cristallisation assez abondante de sulfite double de zinc et de soude. On verse la liqueur dans un ballon de 2 litres de capacité, aux trois quarts plein d'alcool concentré, et l'on agite vivement pour bien mélanger, après avoir fermé le ballon. Il se forme *tout de suite* un premier dépôt cristallin, adhérant aux parois du vase, en grande partie composé de sulfite double de zinc et de soude. Il faut se hâter de décanter la solution claire, qui s'est un peu échauffée par le mélange de l'alcool, dans des flacons que l'on remplit entièrement, que l'on bouche et qu'on laisse refroidir. En peu de temps le liquide se prend presque en masse par suite d'un dépôt de fines et longues aiguilles feutrées. On jette le tout sur une toile et l'on exprime rapidement, après avoir lavé à l'alcool absolu ; enfin on porte le produit sous la cloche de la machine pneumatique, au-dessus d'un vase à acide sulfurique, et l'on maintient le vide jusqu'à dessiccation. Ces diverses manipulations doivent se faire en peu d'instants, pour éviter l'altération du corps, qui, malgré tout, commence toujours par s'échauffer en s'oxydant. Le sel sec et effleuri dans le vide est un peu moins altérable à l'air que lorsqu'il est humide.

Le précipité alcoolique humide s'échauffe beaucoup et en très peu d'instants au contact de l'air, et se change en bisulfite de soude ; sa solution réduit l'indigo sulfurique et l'indigo ordinaire et précipite les

métaux de beaucoup de sels métalliques : sels de cuivre, de plomb, d'argent, de mercure, de bismuth, d'antimoine, de cadmium ; par suite de ces réductions, l'hydrosulfite se convertit en bisulfite.

L'hydrosulfite de soude est donc formé par la réduction du bisulfite de soude et régénère ce sel par son oxydation.

Son analyse directe, ainsi que la comparaison du pouvoir réducteur de la solution de bisulfite employée, avant et après l'action du zinc, pouvoir apprécié au moyen d'une solution titrée de permanganate de potasse, conduisent à la formule

$$S\theta^2 NaH,$$

celle du bisulfite étant

$$S\theta^3 NaH.$$

On trouve en effet, le pouvoir réducteur initial étant égal à 3, que celui de la liqueur après l'action du zinc est égal à 4 : à condition toutefois qu'il ne se soit pas séparé de sulfite double de zinc et de soude, ce que l'on peut éviter en opérant avec des solutions assez étendues. Ces résultats conduisent à l'équation de formation suivante :

$$[3(S\theta^2 NaH\theta) + Zn_{\prime\prime} = S\theta^2 Zn_{\prime\prime}\theta + S\theta^2 Na^2\theta + S\theta NaH\theta + H^2\theta],$$
$$3(2SO^2 . NaOHO) + Zn^2 + Aq = 2SO^2 ZnO + 2SO^2 NaO$$
$$+ 2(SO)NaOHO + 2HO + Aq.$$

Avec l'acide sulfureux et le zinc en présence de l'eau on obtient, au début, du sulfite de zinc et de l'acide hydrosulfureux qui colore le liquide en jaune, mais qui se décompose rapidement. On trouve que, le pouvoir réducteur initial étant 2, celui du liquide après un certain temps de contact avec le zinc acquiert une valeur maximum égale à 3. On a par conséquent

$$[2S\theta^2 + Zn_{\prime\prime} + Aq = S\theta^2 Zn_{\prime\prime}\theta + S\theta Aq],$$
$$2SO^2 + Zn + Aq = SO^2 ZnO + SOAq.$$

L'hydrosulfite de soude prend encore naissance par l'électrolyse d'une solution de bisulfite ; en séparant par une cloison poreuse la portion du liquide où plonge l'électrode négative, il ne se dégage pas d'hydrogène le long de cette lame et la solution acquiert les propriétés réductrices de l'hydrosulfite de soude.

Les propriétés énergiquement réductrices de l'hydrosulfite permettent de l'appliquer dans beaucoup de cas ; ainsi il rend des services précieux dans le dosage de l'oxygène dissous, pour transformer l'indigo bleu en indigo blanc, pour précipiter certains métaux de leurs solutions en

dres impalpables, dans les analyses eudiométriques pour absorber ygène. Ce sel dissous, tel qu'il résulte de l'action du zinc sur le ulfite, se conserve pendant quelque temps à l'abri de l'air, puis se nvertit peu à peu en hyposulfite. On a, en effet,

$$[2(S\Theta NaH\Theta) = S^2\Theta^3Na^2\Theta + H^2\Theta].$$

Il devient plus stable, à l'abri de l'air, dans un milieu légèrement alin. Ainsi, en précipitant la solution brute par un lait de chaux, le uide alcalin séparé du précipité d'oxyde de zinc et de sulfite de chaux nserve beaucoup plus longtemps ses caractères actifs et offre également une attraction moins énergique pour l'oxygène libre (Schützenrger, *Annales de Chim. et de Phys.*, (4), t. XX, p. 351). (Voyez *ydrosulfites.*)

Acide hyposulfureux, $[S^4\Theta^2H^2\Theta$ ou $S^2\Theta^3H^2]$ S^2O^2HO.

L'acide hyposulfureux n'est pas stable; lorsqu'il est isolé de ses combinaisons avec les bases, il se dédouble en peu d'instants en soufre et en cide sulfureux. On avait cru pouvoir le séparer en décomposant l'hyposlfite de plomb par l'hydrogène sulfuré; il reste alors, en effet, un proit soluble, acide; mais on a démontré depuis que ce n'est que de l'aide pentathionique (?) formé par l'action secondaire de l'hydrogène sulré sur l'acide sulfureux provenant de l'altération spontanée de l'acide yposulfureux. Nous avons indiqué plus haut les principales condions et circonstances de formation des hyposulfites; pour le reste, nous envoyons au chapitre où il sera question de ces sels.

Acide hyposulfurique, $[S^2\Theta^5H^2\Theta$ ou $S^2\Theta^6H^2]$ S^2O^5HO.

L'acide hyposulfurique hydraté se prépare en décomposant l'hyposulate de baryte dissous par une quantité exactement équivalente d'acide ulfurique. On filtre pour séparer le sulfate de baryte précipité et on oncentre la liqueur dans le vide, ce qui permet de l'amener à une densité de 1,347. Ce point ne peut être dépassé, même à la température ordinaire, l'acide commençant alors à se dédoubler en acides sulfureux et ulfurique,

$$S^2\Theta^5H^2\Theta = S\Theta^3H^2\Theta + S\Theta^2.$$

L'hyposulfate de baryte est aisément obtenu en dirigeant un courant d'acide sulfureux, qui peut être mélangé sans inconvénient à de l'acide arbonique, dans de l'eau tenant en suspension du bioxyde de manga-

nèse en poudre fine. Il convient de maintenir la liqueur à une basse température, pour empêcher autant que possible la formation de sulfure de manganèse, dont il n'est cependant pas possible d'éviter entièrement la présence. On a

$$[2(S\Theta^2) + Mn\Theta^2 + Aq = S^2\Theta^5Mn\Theta + Aq],$$
$$[S\Theta^2 + Mn\Theta^2 + Aq = S\Theta^3Mn\Theta + Aq].$$

La solution des deux sels est précipitée par le sulfure de baryum, qui donne du sulfure de manganèse, du sulfate de baryte, tous deux insolubles, et de l'hyposulfate de baryte soluble. On filtre et on concentre pour faire cristalliser le dernier sel.

Les solutions étendues d'acide hyposulfurique se décomposent par la chaleur, comme le font les solutions trop concentrées à la température ordinaire. Elles s'oxydent lentement au contact de l'air; le chlore et les agents oxydants les transforment en acide sulfurique.

L'hydrogène naissant dégagé sous l'influence du zinc le ramène à l'état d'acide sulfureux.

En résumé, l'acide hyposulfurique se comporte dans la plupart de ses réactions comme une combinaison d'acides sulfureux et sulfurique. Pour le reste nous renvoyons à l'histoire des hyposulfates.

Acide trithionique ou hyposulfurique monosulfuré, $[S^3\Theta^5H^2\Theta$ ou $S^3\Theta^6H^2]$ S^3O^5HO.

Nous avons vu plus haut que les trithionates se forment par l'action de l'acide sulfureux sur les hyposulfites; aussi peut-on l'obtenir en faisant réagir le soufre sur un bisulfite alcalin, ce qui donne un hyposulfite avec excès d'acide sulfureux. Le trithionate de potasse s'obtient le plus facilement, en raison de son peu de solubilité et de la facilité avec laquelle il cristallise. On fait passer un courant d'acide sulfureux dans une solution concentrée d'hyposulfite de potasse, chauffée à 25 ou 30°, jusqu'à ce que la liqueur ait pris une teinte jaune et l'odeur persistante d'acide sulfureux; elle laisse déposer d'abondants cristaux de trithionate. On peut aussi mélanger directement des solutions concentrées de bisulfite et d'hyposulfite (procédés Mathieu-Plessy et Rashke). Le trithionate de potasse est décomposé par l'acide fluosilicique en excès, on filtre et on neutralise par la baryte qui sépare du fluosilicate de baryte; enfin la baryte qui reste dans la liqueur, sous la forme de trithionate, est exactement précipitée par l'acide sulfurique et le liquide est concentré dans le vide jusqu'à une certaine limite qui ne peut être dépassée. On obtient ainsi une solution fortement acide, amère et qui se décompose par la chaleur en soufre, en acide sulfureux et en acide sulfurique. Les agents

dation indirecte, chlore, acide iodique, acide nitrique, le transent en soufre et en acide sulfurique (voyez *Trithionates*).

le tétrathionique ou hyposulfurique bisulfuré, [$S^4O^5H^2O$ ou $S^4O^6H^2$] S^4O^5HO.

e tétrathionate de baryte prend naissance lorsqu'on traite par l'iode solution d'hyposulfite de baryte, ou plutôt de l'hyposulfite de yte tenu en suspension dans un peu d'eau. L'iode est absorbé à froid nverti en iodure de baryum :

$$[2(S^2O^3Ba_{''}) + I^2 = I^2Ba_{''} + S^4O^5Ba_{''}O],$$
$$2S^2O^2BaO + I = IBa + S^4O^5BaO;$$

e forme un magma cristallin, que l'on épuise par l'alcool pour éliner l'iodure soluble dans ce dissolvant. Le résidu est dissous dans un n d'eau et la solution additionnée d'alcool fournit une belle cristallion de tétrathionate de baryte. Ce sel redissous dans l'eau est précipé par une quantité exactement équivalente d'acide sulfurique ; le ide filtré et concentré dans le vide donne une solution incolore, tement acide, que l'ébullition décompose en soufre, en acide sulfux et en acide sulfurique. Le chlore le convertit en acide sulfurique ; en est de même de l'acide nitrique, mais il se dépose en même temps soufre (voyez *Tétrathionates*).

le pentathionique ou hyposulfurique trisulfuré, [$S^5O^5H^2O$ ou $S^5O^6H^2$] S^5O^5HO (?).

L'acide pentathionique est assez stable et peut être amené par conration à froid, dans le vide, jusqu'à une densité de 1,6 ; à chaud on dépassera pas la densité de 1,37. Ses solutions sont incolores, inores, de saveur très acide, un peu amère. On l'obtient immédiatement en erté par l'action réciproque de l'acide sulfureux et de l'hydrogène furé, en présence de l'eau. On fait passer alternativement dans de u des courants des deux gaz, jusqu'à ce que le soufre déposé forme fond du vase un magma épais ; on filtre et on laisse digérer la liqueur un peu de carbonate de baryte précipité. La solution est concentrée bain-marie, puis dans le vide. Elle se décompose par la chaleur en gageant de l'hydrogène sulfuré, de l'acide sulfureux et en donnant de ide sulfurique et du soufre.

L'acide sulfurique concentré le détruit ; les oxydants le convertissent acide sulfurique. Le cuivre donne du sulfure de cuivre et de l'acide lfureux. Bouilli avec un excès d'alcali, il se convertit en grande partie

en hyposulfite, en même temps qu'il se forme un peu de sulfate et de sulfure.

Dans certaines circonstances les pentathionates se dédoublent en soufre et en tétrathionates (voyez *Pentathionates*).

Oxychlorures de soufre.

Les oxychlorures de soufre correspondent aux acides oxygénés, acide sulfureux, sulfurique, disulfurique, et en dérivent par la substitution de Cl^2 à θ ou de Cl à O. En présence de l'eau, ils font double décomposition, comme tous les chlorures d'acides, en donnant de l'acide chlorhydrique et un acide hydraté.

Chlorure de thionyle ou acide chlorosulfureux, $[S\theta Cl^2]$ SOCl.

Liquide incolore, bouillant à 78° (Wurtz), à 82° (Schiff), d'une densité égale à 1,675 à zéro.

On l'obtient par l'action de l'acide sulfureux anhydre sur le perchlorure de phosphore ou par celle de l'oxychlorure de phosphore sur le sulfite de chaux :

$$[S\theta^2 + PhCl^5 = S\theta Cl^2 + PhCl^3\theta],$$
$$[3(S\theta^2 Ca_2\theta) + 2(PhCl^3\theta) = 3(S\theta Cl^2) + Ph^2\theta^8 3Ca_2\theta].$$

$$2SO^2 + PhCl^5 = 2SOCl + PhCl^3O^2,$$
$$3(SO^2CaO) + PhCl^3O^2 = 3(SOCl) + PhO^8 3CaO.$$

M. Wurtz a montré qu'il pouvait prendre naissance par l'union directe du soufre avec l'acide hypochloreux anhydre. Il convient de mettre le soufre en suspension dans du protochlorure de soufre refroidi à —10° et d'y diriger un courant lent de gaz hypochloreux,

$$S + Cl^2\theta = S\theta Cl^2.$$

L'eau le décompose en acide sulfureux et acide chlorhydrique,

$$S\theta Cl^2 + H^2\theta = 2ClH + S\theta^2.$$

Du reste, ce chlorure d'acide, comme les autres, se prête admirablement à toute espèce de réactions de double décomposition, dans lesquelles les affinités dominantes du chlore pour l'hydrogène ou pour les métaux peuvent être satisfaites.

Ainsi avec l'ammoniaque on a

$$S\theta Cl^2 + 4(AzH^3) = 2(ClHAzH^3) + \underbrace{S\theta(AzH^2)^2}_{\text{Amide de l'acide sulfureux.}};$$

e cyanure d'argent on a

$$S\theta Cl^2 + 2CyAg = 2ClAg + \underset{\text{Cyanure de thionyle.}}{S\theta Cy^2},$$

Chlorure de sulfuryle ou acide chlorosulfurique, $[S\theta^2Cl^2]$ $S\theta^2Cl$.

forme par la combinaison directe de volumes égaux d'acide sul- sec et de chlore, sous l'influence de la lumière, ou même dans rité en présence de l'acide acétique ou de la braise de boulanger *Acide sulfurique anhydre*).

un liquide incolore, fumant, d'une densité égale à 1,66, bouil- 7°. L'eau le décompose peu à peu, d'après l'équation

$$S\theta^2Cl^2 + H^2\theta + Aq = S\theta^3Aq + 2ClH.$$

: très peu d'eau, la transformation de l'acide chlorosulfurique peut : une combinaison d'acide sulfurique anhydre et d'acide chlor- ue :

$$S\theta^2Cl^2 + H^2\theta = S\theta^3 . ClH + ClH.$$

même combinaison prend naissance par l'action de 1 molécule de orure de phosphore sur 3 molécules d'acide sulfurique mono- é :

$$H^2\theta) + PhCl^5 = 3(S\theta^3ClH) + 2ClH + 1/2(Ph^2\theta^6H^2\theta) \text{ ou } Ph\theta^3H,$$

Acide métaphosphorique.

t liquide, incolore et commence à bouillir à 158°, en se dis- t en grande partie en acide chlorhydrique et en acide sulfurique re.

ide chlorosulfurique est décomposé à froid par le perchlorure de hore, d'après l'équation

$$S\theta^2Cl^2 + PhCl^5 = S\theta Cl^2 + PhCl^3\theta + Cl^2.$$

Acide chlorodisulfurique, $[S^2\theta^5Cl^2 = S\theta^3 . S\theta^2Cl^2]$ $S^2\theta^5Cl$.

onstitue un liquide incolore, d'une densité égale à 1,819, bouil- 146° et décomposable par l'eau en acides chlorhydrique et sulfu-

e forme dans l'action de l'acide sulfurique anhydre sur un grand re de chlorures, perchlorure de phosphore, perchlorures de car- et de silicium, oxychlorure de phosphore, chlorure de soufre

Chlorures, bromures et iodures de soufre.

On ne connaît avec certitude qu'un seul chlorure de soufre, le p chlorure [S^2Cl^2] S^2Cl^2; l'existence des autres est établie par leurs binaisons avec divers chlorures métalliques; à l'état de liberté, i dissocient facilement, et l'on peut tout aussi bien les considérer co des dissolutions de chlore dans le protochlorure que comme des binaisons définies.

Si l'on fait arriver un courant de chlore sec sur du soufre en g celui-ci se liquéfie, en se combinant au chlore et en se dissolvant en dans le produit formé. Par une distillation effectuée avant que to soufre libre ait disparu, on obtient un liquide jaune, oléagineux, d'o spéciale et fort désagréable, nauséabonde, bouillant à 136°. C'est le p chlorure. L'expérience réussit le mieux dans l'appareil de la figure

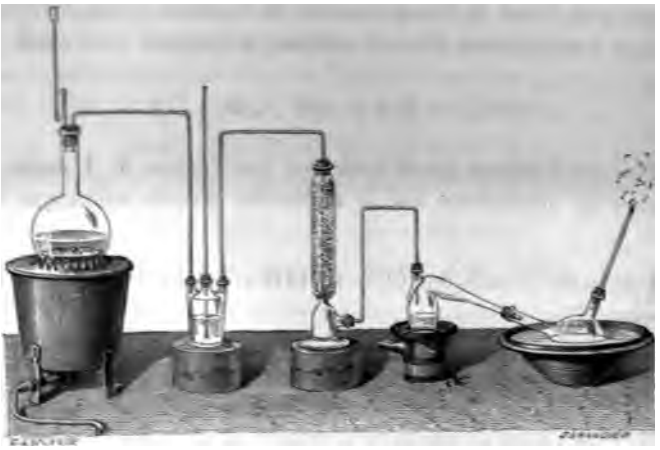


Fig. 110. — Appareil pour la préparation des chlorures anhydres.

qui peut servir à la préparation d'un grand nombre de chlorures anhy volatils. Le protochlorure de soufre refroidi absorbe lentement des q tités considérables de chlore, en augmentant de volume et en pren plus de mobilité et une teinte plus rouge ; mais la proportion de ch ainsi fixée ou dissoute varie avec la température. Le produit n'offre de point d'ébullition constant. Le protochlorure, refroidi à — 22° et turé de gaz chlore jusqu'à refus, absorbe une proportion de ce gaz correspond à la formule [SCl^4] S^2Cl^4, mais rien ne prouve qu'à une t pérature plus basse il n'en prendrait pas davantage. En retirant le liq du mélange réfrigérant, le chlore se dégage avec effervescence à mes que la température s'élève et, si l'on distille, le point d'ébullition m

à peu jusqu'à 138°, sans autre point d'arrêt fixe et jusqu'à ce que l'excès de chlore ait été expulsé. A 10° environ, la composition du ide correspond à la formule d'un bichlorure, $[SCl^2]S^2Cl^2$, qui peut distillé dans un courant de chlore vers 64°.

Quelques auteurs admettent l'existence de deux chlorures supérieurs protochlorure $[S^2Cl^2]$: l'un appelé bichlorure $[SCl^2]$, l'autre perchlo- e $[SCl^4]$. Michaelis et Schifferdecker ont étudié la composition des lorures de soufre saturés de chlore à diverses températures, de — 22° 130°. Ils arrivent aux conclusions suivantes, en supposant l'existence trois chlorures précédents :

De — 22° à + 10° on n'aurait que du perchlorure et du bichlorure;
A — 22° le produit contient 100 pour 100 de perchlorure ;
A — 15° — 42 —
A 0° — 8,87 —
A 10° — 0 — et 100 pour 100 de bichlorure

A partir de cette température, la dissociation continue, mais beau- up plus lentement ; elle est régulière jusqu'à 85°, température pour quelle il y aurait environ 50 pour 100 de bichlorure et 50 pour 100 protochlorure. De 85° à 90°, la dose de bichlorure sauterait brusque- ent à 25 pour 100 et deviendrait nulle à 130°.

Ces phénomènes s'expliquent tout aussi bien dans l'hypothèse d'une solution du chlore dans le protochlorure ; aussi les principaux argu- ents en faveur de l'existence du bichlorure et du perchlorure de soufre nt-ils d'ordre chimique.

Le protochlorure saturé à — 22° se comporte vis-à-vis de l'acide sul- rique anhydre comme le ferait le composé SCl^4. On a, suivant les oportions d'acide sulfurique anhydre mises en réaction, à très peu de ose près :

$$SCl^4 + S^2O^6 = SOCl^2 + S^2O^5Cl^2,$$
$$SCl^4 + SO^3 = SOCl^2 + SO^2Cl^2.$$

Cet argument et ceux du même genre que Carius a invoqués ne nous mblent pas concluants. En général, quand on met en réaction un sys- me formé d'éléments déterminés, dans un rapport spécial, les résultats ont identiques, que ces éléments soient combinés ou non. Ainsi, pour xer les idées par un exemple, un système formé de $I + Cl^5$ ou plutôt de $Cl^3 + Cl^2$, réagit sur l'eau comme le ferait le quintichlorure ICl^5 *qui n'existe pas*, tandis que le trichlorure d'iode, composé défini et réel, donne lieu à un dédoublement plus complexe que le mélange de ICl^3 avec Cl^2. Dans l'un des cas on a

$$2(I.Cl^5) + 5H^2O + Aq = I^2O^5Aq + 10ClH,$$

dans l'autre

$$12(ICl^3) + 15H^2O + Aq = 3(I^2O^5Aq) + 6[ICl . ClH] + 24ClH.$$

Protochlorure de soufre, $[S^2Cl^2]$ S^4Cl^2.

Liquide jaune-rougeâtre, fumant; densité 1,687; densité de vapeur 4,77; bout à 136°. Il peut dissoudre à froid près de 67 pour 100 de soufre; il dissout également le brome et l'iode.

Le phosphore ajouté peu à peu au protochlorure déplace le soufre et donne successivement du chlorosulfure de phosphore :

$$3(S^2Cl^2) + Ph^2 = 2(PhCl^2S) + S^4,$$

et du trichlorure de phosphore ainsi que du sulfure de phosphore. Les phénomènes se passent de la manière suivante : Le phosphore se dissout abondamment avec dégagement de chaleur; la solution est jaune et dépose, après refroidissement, beaucoup de phosphore renfermant du soufre. Si l'on chauffe la solution, on observe subitement une réaction très violente, qui peut être accompagnée d'une espèce d'explosion. Il convient donc de chauffer tout de suite le protochlorure avant les additions de phosphore, afin d'établir immédiatement la réaction finale, qui donne comme produits volatils les composés $PhCl^3$ et $PhCl^3S$.

Le sulfure de phosphore est le résultat de l'action d'un excès de phosphore sur le chlorosulfure. On peut aussi faire tomber goutte à goutte le chlorure de soufre sur le phosphore fondu; dans ce cas on n'obtient que du trichlorure de phosphore et du sulfure de phosphore (Wœhler). L'antimoine donne à chaud du trichlorure d'antimoine et du soufre.

L'eau décompose lentement le protochlorure en acide chlorhydrique, en acide sulfureux et en soufre :

$$2(S^2Cl^2) + 2H^2O + Aq = 4(ClHAq) + SO^2Aq + S^6$$

Bichlorure de soufre, $[SCl^2]$ S^2Cl^2.

Nous n'ajouterons que peu de chose à ce qui est dit plus haut relativement à ce chlorure, dont l'existence à l'état de liberté est tout au moins douteuse. On a obtenu des combinaisons de SCl^2 avec l'éthylène, avec l'amylène et avec l'ammoniaque:

$$C^2H^4SCl^2; \quad C^5H^{10}SCl^2; \quad SCl^2 2AzH^3; \quad SCl^2 4AzH^3;$$

elles tendent à établir la possibilité de sa formation.

Perchlorure de soufre, $[SCl^4]$ S^2Cl^4.

Selon Carius, il serait à l'état de mélange avec le protochlorure dans produit longtemps considéré comme du bichlorure. D'après Michaelis Schifferdecker, le protochlorure saturé de chlore à —22° est un composé défini renfermant SCl^4. On connaît des combinaisons de ce corps le perchlorure d'étain $SnCl^4 2SCl^4$ (beaux cristaux fusibles et sublimables), avec le perchlorure d'antimoine $2SbCl^5 3SCl^4$, avec le chlorure d'aluminium $Al^2Cl^6 SCl^4$. Ces corps s'obtiennent généralement par l'action d'un excès de chlore sec sur les sulfures métalliques correspondants.

Protobromure de soufre, $[S^2Br^2]$ S^4Br^2.

Liquide rouge, très instable, bouillant vers 215°, en se décomposant en laissant un résidu de soufre. Il se forme directement ou par l'action du brome sur le gaz sulfureux en présence du protochlorure de phosphore :

$$SO^2 + 2PhCl^3 + Br = 2(PhCl^5O) + 1/2\,(S^2Br^2).$$

Protoiodure de soufre, $[S^2I^2]$ S^4I^2

Cristaux tabulaires ou masse cristalline radiée, de couleur gris-noirâtre ; il est fusible au-dessous de 60°. Il se décompose par la distillation et par l'alcool. On l'obtient par union directe ou par l'action du protochlorure de soufre sur l'iodure d'éthyle :

$$S^2Cl^2 + 2C^2H^5I = S^2I^2 + 2C^2H^5Cl.$$

On connaît un hexaiodure SI^6, cristallisé en prismes rhomboïdaux, ressemblant à de l'iode, et formé directement au sein du sulfure de carbone.

Fluorure de soufre. — L'existence de ce composé est signalée, sans aucun détail, dans une note de M. Dumas, publiée dans les *Annales de Chimie et de Physique*, (2), t, XXXI, p. 433. Il se formerait par l'action du soufre sur le fluorure de plomb.

Composés oxygénés du sélénium.

On connaît deux combinaisons oxygénées de sélénium : les acides sélénieux et sélénique $[SeO^2]$ et $[SeO^3]$, correspondant aux acides sulfureux et sulfurique.

Acide sélénieux. [SeO^2] SeO^2.

La combustion du sélénium dans l'oxygène donne de l'acide sélénieu l'oxydation indirecte par l'acide nitrique ou par l'eau régale fourn également de l'acide sélénieux, mais il est alors mélangé à une certai quantité d'acide sélénique et d'acide sulfurique, dans le cas où le sé nium contient du soufre.

On prépare facilement l'acide sélénieux tout à fait pur et exempt d'aci sélénique et d'acide sulfurique, ainsi que de sélénium, en procéd comme l'indique Thomsen (*Berichte der deut. chem. Gesellsch.*, t. p. 598). Le sélénium du commerce est oxydé par de l'acide nitri concentré et la solution est évaporée à sec. Le résidu est chauffé jusq ce que la sublimation commence, afin d'expulser les dernières tra d'acide azotique, puis dissous dans l'eau. On ajoute de l'eau de bar tant qu'il se forme un précipité blanc insoluble de sulfate ou de sé niate de baryte (ces deux sels sont tout à fait insolubles dans les acid tandis que le sélénite de baryte est soluble dans un excès d'acide sé nieux). Le liquide clair décanté ou filtré est évaporé à sec; le résidu e sublimé. Lorsque le sélénium a été oxydé par l'acide nitrique et lorsqu'i a évaporé à sec, la solidification se fait avec une élévation de tempé ture pouvant donner lieu à des pertes, si l'on opère en vase ouvert.

L'acide sélénieux se volatilise sans fondre et en s'agglomérant un pe à une température un peu inférieure à celle de la distillation de l'aci sulfurique. Ses vapeurs ont une couleur jaune foncé, assez semblal à celle du chlore; elles donnent des bandes d'absorption dans le bleu dans le violet. Il se sublime en produisant des aiguilles quadrilatè pouvant acquérir plusieurs centimètres de longueur, douées d'un éc spécial qui se conserve assez bien à l'air, si l'acide est pur. L'odeur l'acide sélénieux vaporisé est piquante et acide.

Il est assez soluble dans l'eau à froid, soluble presque en toutes pr portions dans l'eau bouillante; la liqueur donne alors par un refr dissement rapide des grains cristallins anhydres, tandis que par u refroidissement lent on obtient des prismes striés d'acide sélénie hydraté.

La dissolution dans l'eau est accompagnée d'une absorption de ch leur (918 calories), ce qui, joint à la facilité avec laquelle l'acide anhyd se sépare de l'eau, établit le peu de stabilité de l'hydrate, dont l'e est plutôt comparable à l'eau de cristallisation de certains sels. La co position de l'hydrate correspond cependant à celle des sélénites :

$$[SeO^2H^2O \text{ ou } SeO^3H^2]SeO^2HO.$$

L'alcool dissout également beaucoup d'acide sélénieux; la liqueur distillée laisse déposer un peu de sélénium réduit.

L'acide sélénieux dissous est réduit, surtout à chaud, par l'acide sulfureux, par l'argent et par les métaux qui précipitent l'argent, par le sel d'étain; le sélénium se sépare dans ces divers cas. L'hydrogène sulfuré donne un précipité jaune que Berzélius envisage comme un bisulfure de sélénium et H. Rose comme un mélange de soufre et de sulfure de sélénium. L'acide chlorhydrique est sans action, même à l'ébullition. Certains oxydants, tels que le chlore et le brome en présence de l'eau, l'acide hypochloreux, l'acide chromique, font passer l'acide sélénieux à l'état d'acide sélénique.

Avec les sels d'argent et de plomb on obtient des précipités cristallins de sélénite d'argent ou de plomb.

La composition de l'acide sélénieux s'établit facilement en dosant le sélénium précipité par la réduction d'un poids connu d'acide, sous l'influence de l'acide sulfureux, ou en pesant l'acide formé par l'oxydation au moyen de l'acide nitrique d'un poids connu de sélénium.

La manière dont se comporte l'acide sélénieux en présence de l'acide sulfureux suffit pour le caractériser. Porté en petite quantité à l'extrémité d'un fil de platine dans la partie réductrice de la flamme d'un bec Bunsen, il fournit un enduit rouge brique à la surface externe d'une capsule en porcelaine remplie d'eau froide et superposée à peu de distance.

Acide sélénique, $[SeO^3Aq]$ SeO^3Aq.

Berzélius a obtenu cet acide en saturant l'acide sélénieux exempt d'acide sulfurique par du carbonate de potasse, en ajoutant du nitrate de potasse, en évaporant à sec et en projetant le mélange par petites portions dans un creuset chauffé. Après déflagration, on dissout dans l'eau additionnée d'acide nitrique et enfin on précipite par le nitrate de plomb. Le sélénite de plomb lavé est mis en suspension dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré; la liqueur séparée par filtration du sulfure de plomb est évaporée.

Un procédé plus avantageux est celui de Thomsen : le sélénite d'argent délayé dans l'eau est agité avec un léger excès de brome; il se forme du bromure d'argent insoluble et de l'acide sélénique aqueux qu'il suffit de filtrer et de concentrer :

$$SeO^3Ag^2O + Br^2Aq = SeO^3Aq + 2\,BrAg.$$

La concentration de l'acide sélénique peut être poussée par ébullition jusqu'à une densité de 2,6, *au delà de laquelle* il perd de l'oxygène et

convertit partiellement en acide sélénieux. A cette limite il renfe[illegible] environ 16 pour 100 d'eau : l'acide monohydraté SeO^4H^2O en contiendrait 12.4 pour 100. La température d'ébullition de l'acide le plus concentré est de 280°; lorsqu'elle atteint 290°, il est déjà partiellement décomposé. Dans ces conditions, il a la consistance de l'acide sulfurique; il est incolore, âcre et caustique; il s'échauffe au contact de l'eau, attire l'humidité de l'air.

Contrairement à ce qui arrive avec l'acide sélénieux, il n'est pas réduit par l'acide sulfureux ni par l'hydrogène sulfuré, tandis que l'acide chlorhydrique aqueux le ramène à chaud au premier terme d'oxydation avec dégagement de chlore. C'est là un caractère spécifique qui permet de distinguer l'acide sélénique et les séléniates de l'acide sulfurique monohydraté et des sulfates avec lesquels ils se confondent sous plusieurs rapports. L'acide sélénique dissout le fer et le zinc avec dégagement d'hydrogène; il dissout également le cuivre et l'or en se réduisant partiellement, mais il n'attaque pas le platine.

Analyse. — Pour déterminer la composition de l'acide sélénique, on peut procéder d'une manière analogue à celle qui a servi pour établir la composition de l'acide sulfurique. Un poids donné de produit mélangé à de l'eau est additionné d'un poids connu et en excès de protoxyde de plomb. Après dessiccation, pesée et soustraction du poids de la litharge, on a l'acide anhydre contenu dans l'acide hydraté. D'un autre côté, on oxyde par l'acide nitrique concentré d'abord, puis par le chlore un poids connu de sélénium et on précipite par le nitrate de plomb. Le séléniate de plomb est lavé, séché et pesé; enfin on détermine le plomb qu'il contient en décomposant par l'hydrogène sulfuré et en transformant le sulfure en sulfate que l'on pèse.

Chlorures et oxychlorures de sélénium. — Bromures et iodures de sélénium.

On connaît deux chlorures et un oxychlorure de sélénium.

Le *protochlorure* $[Se^2Cl^2]Se^4Cl^2$ correspond au protochlorure de soufre. Il s'obtient par l'action ménagée du chlore sur le sélénium ou par celle du sélénium sur le perchlorure, C'est un liquide épais, dense, à odeur irritante et de couleur jaune-brun. L'eau le décompose en sélénium, acide sélénieux et acide chlorhydrique :

$$2(Se^2Cl^2) + H^4O^2 + Aq = 4\,ClHAq + SeO^2Aq + Se^3.$$

Le *perchlorure* $[SeCl^4]SeCl^2$ est le produit de l'action d'un excès de chlore sur le sélénium. Il est blanc, cristallin et se volatilise avec

-fondre. Le sélénium le convertit en protochlorure, l'eau en excès une de l'acide sélénieux :

$$SeCl^4 + H^4O^2 + Aq = 4\,ClHAq + SeO^2Aq.$$

Avec une quantité limitée d'eau la décomposition s'arrête à la produc- n d'un oxychlorure,

$$SeCl^4 + H^2O = SeCl^2O + 2\,ClH,$$

i se présente sous la forme d'un liquide jaune, d'une densité égale 2,44, bouillant à 220° selon Weber, à 179°,5 selon Michaelis.

Le perchlorure s'unit à l'acide sulfurique anhydre.

Le brome forme deux combinaisons, le *protobromure* $[Se^2Br^2]\,Se^4Br^2$, quide rouge de sang foncé, et le perbromure $[SeBr^4]\,Se^2Br^4$, solide et ge-brun, peu stable et donnant peut-être un oxybromure avec l'acide lénieux.

L'iode engendre également deux composés des mêmes types : Se^2I^2 SeI^4; ils sont peu stables.

Par l'action de la vapeur de sélénium sur le fluorure de plomb il formerait, d'après Knox, du fluorure de sélénium.

Combinaisons sulfurées du sélénium.

Il paraît exister plusieurs sulfures de sélénium, que l'on obtient soit n précipitant les solutions d'acide sélénieux par l'hydrogène sulfuré, oit en fondant ensemble dans des proportions convenables le soufre et le sélénium. Les produits obtenus sont peu stables et leur solution dans le sulfure de carbone les transforme déjà en produits de plus en plus riches en sélénium, à mesure que l'on examine les cristaux déposés successivement. M. Ditte à obtenu un sulfure de formule SeS en paillettes cristallines jaunes. Les données sur la composition des sulfures sont confuses et discordantes, à cause de l'instabilité de ces corps qui tendent à perdre du soufre par l'action du sulfure de carbone.

Acides séléniothioniques. — On connaît les sels de deux acides correspondant aux acides hyposulfureux et hyposulfurique monosulfuré, dans lesquels une partie du soufre est remplacée par du sélénium :

$$SeSO^2H^2O \text{ ou } SeSO^3H^2 \quad \text{et} \quad SeS^2O^2H^2O \text{ ou } SeS^2O^6H^2.$$

Ils prennent naissance simultanément par l'action du sélénium sur le sulfite de potasse.

Combinaisons oxygénées du tellure.

Acide tellureux, [TeO^2] TeO^2.

L'acide tellureux anhydre se forme par la combustion du tellure métallique au contact de l'air ou de l'oxygène ou par la déshydratation de l'hydrate d'acide tellureux. Ce dernier perd de l'eau avec la plus grande facilité et même spontanément à la température ordinaire et se convertit en acide anhydre. Berzélius considérait l'acide tellureux anhydre comme une modification isomérique de l'acide hydraté et distinguait ces deux corps par les noms d'acides α et β. La présence ou l'absence d'eau de constitution suffit pour expliquer les différences assez notables de propriétés chimiques offertes par ces deux corps.

Le tellure réduit en poudre est énergiquement attaqué et dissous par l'acide azotique pur, d'une densité égale à 1,25. Si l'on a soin de remuer la masse pendant l'action, l'oxydation est complète; la liqueur limpide que l'on obtient ainsi étant abandonnée à elle-même pendant quelques heures ou chauffée pendant un quart d'heure, laisse déposer l'acide tellureux anhydre, sous la forme de grains cristallins, d'apparence octaédrique au microscope. Si, au contraire, on précipite par l'eau la solution nitrique aussitôt qu'elle est effectuée, l'acide tellureux se sépare en flocons blancs volumineux, qui ne peuvent être chauffés, même légèrement, sans abandonner de l'eau en abondance, en se résolvant en cristaux grenus anhydres. Des phénomènes analogues s'observent lorsqu'on prépare l'acide tellureux par la décomposition du perchlorure de tellure [$TeCl^4$] $TeCl^2$ par l'eau ou par celle d'un tellurite alcalin dissous par l'acide chlorhydrique. La réaction est-elle effectuée à basse température, c'est l'acide tellureux hydraté qui prend naissance; opère-t-on au contraire à l'ébullition, il se précipite de l'acide tellureux anhydre. Pendant le lavage de l'hydrate avec de l'eau à 15°, on observe très fréquemment la même décomposition spontanée.

L'acide tellureux anhydre est solide, cristallin, blanc à froid et jaune citron à chaud. Au rouge naissant il fond en un liquide clair, transparent et jaune foncé, qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline blanche, avec un vif dégagement de chaleur. Par le refroidissement brusque de très petites quantités d'acide tellureux fondu, on obtient une masse vitreuse, transparente. Il est moins volatil que le métal et peut être fondu dans un creuset couvert sans perte bien sensible, mais un courant d'air l'entraîne assez aisément; dans ce cas il se sublime en poudre ou en très petits cristaux. Il est peu soluble dans l'eau et sa solution ne rougit pas le tournesol; sa saveur est d'a-

l nulle, puis métallique. Les acides ne le dissolvent qu'en petites ntités; l'ammoniaque caustique et les solutions de carbonates alca- n'exercent pas non plus d'action marquée à froid, tandis que la sse et la soude caustiques le transforment immédiatement en tellu-

.'acide tellureux mélangé à du charbon est facilement réduit à l'état tallique. L'hydrogène le désoxyde également au rouge, mais avec grande lenteur, tandis que l'acide sélénieux est aussitôt réduit. On line cette différence dans la facilité d'attaque par l'hydrogène pour rer le sélénium du tellure.

L'acide tellureux hydraté, [TeO^2Aq], forme une masse blanche, re, d'apparence terreuse, qui rougit instantanément le papier de mesol humide.

Il se dissout en quantités notables dans l'eau lorsqu'il est humide; acides nitrique, chlorhydrique, sulfurique le dissolvent également, si que les alcalis.

L'acide tellureux amorphe ou cristallisé se combine au gaz chlorhy- que avec dégagement de chaleur. A — 10° on obtient une masse n clair, de formule $TeO^2 3ClH$, qui à une douce chaleur se transforme $TeO^2.2ClH$. De 110° à 300°, il se sépare de l'eau et il reste un ychlorure noir $TeOCl^2$ qui se dédouble, à son tour, à une tempéra- re plus élevée, en acide tellureux et en tétrachlorure :

$$2(TeOCl^2) = TeCl^4 + TeO^2.$$

L'acide bromhydrique donne lieu à des phénomènes du même ordre litte, *Comptes rendus de l'Académie*, 24 juillet 1876). L'acide iodhy- rique fournit de l'iodure de tellure et de l'eau; cette réaction est pendant précédée d'une combinaison des deux corps.

Les solutions chlorhydriques d'acide tellureux sont précipitées par hydrogène sulfuré (sulfure de tellure); l'acide sulfureux et le sel étain en séparent du tellure métallique. Les solutions alcalines sont éduites par la glucose.

Analyse. — La composition de l'acide tellureux peut être établie par synthèse ou par l'analyse.

Pour d'autres caractères pouvant servir à le reconnaître, voyez *Tel- urites*.

Acide tellurique, [TeO^3] TeO^3.

L'acide tellurique prend naissance, en très faible proportion, pendant l'oxydation du tellure par l'eau régale. On le prépare généralement soit en fondant l'acide tellureux avec du salpêtre à une chaleur très mo-

dérée, soit en oxydant par le chlore le tellurite de potasse dissous, présence d'une quantité de potasse libre égale à celle du telluri on a

$$[TeO^2K^2O + 2(KHO) + Cl^2 = 2ClK + H^2O + TeO^3K^2O],$$
$$TeO^2KO + KOHO + Cl = ClK + HO + TeO^3KO.$$

Dans ce cas, on obtient du tellurate de potasse, qui est converti tellurate de baryte peu soluble par double décomposition, au moyen chlorure de baryum en présence d'un léger excès d'ammoniaque. Si tellure contient du soufre et du sélénium, on les sépare d'abord, av l'addition d'ammoniaque, par précipitation fractionnée au moyen d'u petite quantité de chlorure de baryum. Le tellurate de baryte gr que l'on obtient ainsi est mis en suspension dans l'eau et décomposé une proportion équivalente d'acide sulfurique. Le sulfate de baryte séparé par le filtre, et le liquide est concentré au bain-marie et ab donné à la cristallisation spontanée. On peut aussi décomposer le te rate de plomb précipité et délayé dans l'eau par un courant d'hy gène sulfuré dont on neutralise l'excès par une addition d'un peu tellurate plombique.

Les cristaux qui se séparent des solutions concentrées sont vol neux et ont la forme de prismes hexagonaux avec deux faces do nantes, terminés par des pyramides à quatre faces obtuses. Ces crist sont souvent groupés en croix ou réunis dans le sens de leur longu avec des cannelures, et ressemblent aux cristaux de nitre. Ils contien 3 molécules d'eau, dont 2 sont éliminables vers 100°, et dont le nier ne peut être chassé qu'au rouge naissant, à une température sine de celle où l'acide commence à dégager de l'oxygène en se tra formant partiellement en acide tellureux. Ces phénomènes indiqu donc l'existence d'un hydrate relativement stable, de formule [TeO^3.I ou TeO^4H^2] TeO^3HO, susceptible de s'unir à 2 molécules d'eau de c tallisation éliminables vers 100°.

L'*acide tellurique trihydraté*, modification β de Berzélius, se diss lentement dans l'eau froide, mais en quantités notables; l'eau bouill le dissout en toute proportion. La solution a une saveur métalliqu rougit difficilement le papier de tournesol.

Il est insoluble dans l'alcool anhydre, plus soluble dans l'al aqueux, qui ne le réduit pas.

L'*acide tellurique monohydraté* ne se dissout dans l'eau qu'au b d'un temps très long, même à l'ébullition, en se transformant acide trihydraté.

L'*acide tellurique anhydre*, ou modification α de Berzélius, const

e masse d'un beau jaune orangé, conservant la forme des cristaux qui t servi à l'obtenir par déshydratation dans le voisinage du rouge ; il t complètement insoluble dans l'eau, même bouillante, dans l'acide lorhydrique froid, dans l'acide nitrique chaud et dans la potasse ustique bouillante, qui le transforme cependant en un tellurate spé-al et insoluble. Au rouge naissant, il dégage de l'oxygène.

Pour séparer l'acide tellureux formé, il suffit de traiter par l'acide lorhydrique froid, qui dissout ce dernier sans toucher à l'acide tellu-que anhydre.

Les solutions d'acide tellurique sont lentement précipitées par l'hy-ogène sulfuré et par le protochlorure d'étain en présence de l'acide lorhydrique.

La composition de l'acide tellurique peut se déduire de la perte qu'il uve sous l'influence de la chaleur lorsqu'il est transformé en acide ureux. Pour les caractères analytiques, voyez *Tellurates*.

Chlorures, bromures, iodures de tellure. — Sulfures et séléniure de tellure.

On connaît deux chlorures formés directement par l'action plus ou ins ménagée du chlore sur le métal.

Le *bichlorure*, $[TeCl^2]TeCl$, est une masse noire, amorphe, volatile, nt la vapeur est pourpre et donne de belles bandes d'absorption dans rangé et le vert.

Le *tétrachlorure*, $[TeCl^4]TeCl^2$, est blanc, cristallin, facilement fu-ble en un liquide jaune, très déliquescent et décomposable par l'eau. Il forme plusieurs combinaisons avec l'acide tellureux, signalées par Berzélius.

Berzélius a également obtenu le bibromure $TeBr^2$, le tétrabromure $TeBr^4$, et deux iodures, TeI^2 et TeI^4, ce dernier formé par l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide tellureux.

L'hydrogène sulfuré en contact avec les solutions des acides tellureux et tellurique donne deux sulfures, TeS^2 et TeS^3. Ce sont des sulfacides susceptibles de s'unir aux sulfures alcalins.

Le *sélénium* s'unit au tellure avec dégagement de chaleur et donne un séléniure de composition indéterminée.

CHAPITRE V

COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC L'OXYGÈNE, LE CHLORE ET LES CORPS ANALOGUES

Il n'existe pas d'analogies sérieuses entre les composés oxygénés de l'azote et ceux des autres métalloïdes de la même famille. Ces derniers composés se rapprochent, au contraire, entre eux par des similitudes très marquées. La réunion de l'azote, du phosphore, etc., en *une* seule famille a été amenée par l'étude des combinaisons hydrogénées. Nous partagerons en conséquence en deux chapitres distincts l'histoire des combinaisons des éléments de cette famille.

Combinaisons oxygénées de l'azote

Nous pourrions, sans trop de difficulté, placer l'histoire des composés oxygénés de l'azote à côté de celle des oxydes du chlore. Nous y rencontrons, en effet, la même instabilité, des conditions thermiques de formation semblables et, dans une certaine mesure, les mêmes types.

On connaît cinq oxydes de l'azote. Voici leurs noms et leurs formules atomiques rapportées à 2 vol., ainsi que leurs formules en équivalents :

Acide hyponitreux ou protoxyde d'azote.	$[Az^2\Theta]AzO$,
— bioxyde d'azote.	$[Az\Theta]AzO^2$,
Acide nitreux, acide azoteux.	$[Az^2\Theta^3]AzO^3$.
Vapeurs nitreuses ou acide hypoazotique, peroxyde d'azote.	$[Az\Theta^2]AzO^4$.
Acide nitrique, acide azotique.	$[Az^2\Theta^5]AzO^5$.

Conditions de formation. — Les conditions de formation de ces divers oxydes de l'azote sont multiples et rendues plus complexes par les transformations réciproques qu'ils éprouvent dans des circonstances variées.

Un composé oxygéné de l'azote peut prendre naissance : 1° par l'union

recte de l'azote et de l'oxygène libres; 2° par l'oxydation de l'ammoniaque dans des conditions particulières.

Cavendish observa le premier que de fortes étincelles électriques, traversant un mélange d'azote et d'oxygène secs, y déterminent la production de vapeurs nitreuses qui colorent le gaz en rouge. L'acide hypoazotique, $[AzO^2]AzO^4$, est le *seul* terme de cette réaction; celle-ci est reste limitée, l'acide hypoazotique étant lui-même décomposé par étincelle en azote et en oxygène.

La combustion de l'hydrogène dans un excès d'oxygène, en présence du gaz azote, provoque également l'oxydation de ce dernier. On donne à ce phénomène le nom d'*entraînement chimique*. Pour réussir l'expérience, on ne doit pas diluer l'oxygène par une trop forte proportion d'azote, afin que la température de combustion de l'hydrogène soit assez élevée. On voit apparaître des vapeurs nitreuses; mais le phénomène est nécessairement plus complexe qu'avec l'étincelle et les gaz secs, puisque de la production simultanée de vapeur d'eau qui réagit sur l'acide hypoazotique en donnant de l'acide nitrique et de l'acide nitreux hydratés ou de l'acide azotique et du bioxyde d'azote. Dans un grand ballon tubulé et rempli d'air, au centre duquel brûle un jet d'hydrogène à l'extrémité d'un bec de chalumeau en platine, on fait arriver un courant modérément rapide d'oxygène; au début et tant que l'air domine, on n'observe pas de vapeurs rouges, mais elles commencent à paraître dès que l'oxygène est en quantité suffisante.

L'oxydation de l'ammoniaque est la source la plus abondante des composés nitrés. L'ammoniaque se change en eau et en composés oxygénés de l'azote (acides nitrique, nitreux, hyponitrique) sous l'influence de l'ozone et de l'oxygène ordinaire avec le concours du platine spongieux et des ferments organisés. La plupart de ces réactions ont été développées dans l'histoire de l'ammoniaque (page 113); nous n'y reviendrons pas et nous ne nous arrêterons qu'à la dernière.

La formation des nitrates dans les murs, dans le sol des caves et dans certains terrains a exercé pendant longtemps la sagacité des savants. Après les belles expériences de M. Kuhlmann sur l'acidification de l'ammoniaque sous l'influence de l'air et du platine spongieux, on avait cru pouvoir expliquer la nitrification par une action du même genre, provoquée par la porosité des murs ou des terrains. On démontra, en effet, avec certitude que les nitrates n'apparaissent que là où peut se développer préalablement de l'ammoniaque par la décomposition putride des substances organiques azotées. Des nitrières artificielles, fondées sur ces principes, furent établies dans divers pays; les conditions que l'on cherchait à réaliser étaient : la présence de composés ammoniacaux ou de produits capables de donner de l'ammoniaque, l'accès suffisant de l'air

atmosphérique et, enfin, l'intervention de substances poreuses susceptibles de déterminer l'oxydation de l'ammoniaque. Des irrégularités nombreuses dans la marche de l'opération, des succès d'un côté et des résultats négatifs dans d'autres cas, sans causes apparentes et appréciables, montrèrent qu'il manquait encore un des éléments de la question. Cette lacune regrettable dans la théorie d'un phénomène aussi important paraît devoir être comblée par les récentes expériences de MM. Schlœsing et Müntz; elles conduisent à enlever à la porosité le rôle d'agent déterminant, pour le donner à un ferment spécial, parfaitement organisé. Les savants chimistes ont fait filtrer lentement l'eau d'égout riche en composés ammoniacaux et azotés à travers une couche épaisse de sable siliceux mélangé à 1/50 de carbonate de chaux; le liquide soumis à l'essai mettait huit jours pour atteindre le bas du filtre. Pendant les vingt premiers jours, on ne constata aucune de nitrification, et la teneur azotimétrique ne varia pas sensiblement; mais après ce délai on vit se produire du salpêtre, dont la proportion augmenta peu à peu et finit par absorber tout l'azote disponible. Cette circonstance tend, à elle seule, à prouver l'influence d'un ferment organisé, exigeant un certain temps pour se développer. Le ferment a pu tout récemment être isolé, et l'expérience suivante ne laisse presque pas de doutes sur la réalité de son existence. On sait que les vapeurs de chloroforme arrêtent momentanément ou détruisent à tout jamais l'activité des ferments organisés, selon la durée de son influence. Or, lorsque la nitrification, dans les conditions précédentes, est en pleine activité et à son maximum d'intensité, on peut l'enrayer pendant quelque temps ou l'entraver tout à fait par l'intervention de vapeurs chloroformiques.

Le côté mystérieux que présentait encore jusqu'à ces derniers temps le phénomène de la formation naturelle du salpêtre, se trouve ainsi éliminé : il est donc inutile de revenir sur les nombreuses théories mises en avant pour l'expliquer.

Relations de transformations réciproques des composés oxygénés de l'azote. — L'*acide hypoazotique*, [AzO^2], se comporte, en présence de l'eau ou des bases alcalines et alcalino-terreuses, comme le ferait un mélange ou une combinaison moléculaire (à équivalents égaux) d'acides nitreux et nitrique :

$$[4(AzO^2) + Aq = Az^2O^3Aq + Az^2O^5Aq],$$
$$2AzO^4 + Aq = AzO^3Aq + AzO^5Aq.$$

Avec les alcalis on obtient un mélange à équivalents égaux d'azotite et d'azotate.

L'acide hypoazotique se dissout dans l'acide azotique concentré et le colore en jaune, mais sans éprouver de modification. Beaucoup de chimistes le considèrent comme un oxyde neutre et lui donnent les noms *hypoazotide* ou de *peroxyde d'azote*. Il semble, au contraire, qu'il possède tous les caractères des acides anhydres, et même mieux qu'eux, puisque avec l'eau ou les bases il donne *deux* acides hydratés ou *deux* sels.

L'*acide nitrique*, qui se forme, comme nous venons de le voir, par la décomposition de l'acide hyponitrique, ou par l'oxydation de l'ammoniaque, est le terme le plus élevé de la série. Il peut être ramené à tous les degrés inférieurs d'oxydation, suivant les conditions plus ou moins énergiques auxquelles on le soumet, et même retourner à l'état d'azote. L'acide anhydre est moins stable que l'acide hydraté; il se décompose spontanément et lentement à la température ordinaire, plus rapidement sous l'influence de la chaleur ou de la lumière, en oxygène et en acide hypoazotique. L'acide aqueux mais concentré donne également ces deux formes, lorsqu'il est convenablement chauffé (490 à 500°) ou insolé: en même temps il se sépare de l'eau.

Le degré de réduction auquel on atteint par l'intervention de corps réoxydants dépend de la nature de ces derniers, de l'état de concentration de l'acide et de la température.

Avec l'amidon et d'autres matières organiques, il se forme de l'acide azoteux ou un mélange d'acide azoteux et d'acide hypoazotique; l'acide arsénieux se comporte de même, lorsqu'on le chauffe en présence de l'acide nitrique quadrihydraté.

Les métaux et certains sous-oxydes dégagent du bioxyde, du protoxyde d'azote et même de l'azote libre, ou un mélange de ces gaz, suivant les conditions de dilution et de température. Nous indiquerons les particularités avec plus de détails à l'occasion de l'histoire de chaque réducteur.

Le zinc, le plomb et le cuivre d'électrolyse (cuivre allotropique) donnent surtout du protoxyde; le cuivre ordinaire, le mercure et l'oxydule de cuivre fournissent principalement du bioxyde, avec un acide de même concentration (10 à 15 pour 100) et à la même température. Ces exemples suffisent pour montrer combien les phénomènes sont variables avec la nature ou même avec l'état du corps réducteur.

L'*acide azoteux* est lié à l'acide azotique: 1° par sa formation aux dépens de ce dernier sous l'influence des réducteurs et, réciproquement, par l'oxydation de l'acide azoteux, que certains oxydants, tels que l'acide chromique ou l'acide hypermanganique, convertissent en acide azotique; 2° par son oxydation directe au contact de l'oxygène, qui donne de l'acide hypoazotique, $Az^2O^3 + O = 2(AzO^2)$, et par la conversion ultérieure de celui-ci au contact de l'eau; 3° par l'oxydation des azotites

alcalins au moyen de l'ozone qui les change en azotates, et inver par la décomposition sèche des azotates alcalins, d'où dériv azotites avec dégagement d'oxygène :

$$[Az\theta^5K = \theta + Az\theta^3K],$$

ou

$$[\underset{\text{Azotate de potasse.}}{Az^2\theta^5K^2\theta} = \theta^2 + \underset{\text{Azotite de potasse.}}{Az^2\theta^3K^2\theta}],$$

$$AzO^5KO = AzO^3KO + O^2.$$

Il se rattache à l'acide hypoazotique par les réactions

$$[4(Az\theta^2) + Aq = Az^2\theta^5Aq + Az^2\theta^3Aq],$$
$$[Az^2\theta^5 + \theta = 2Az\theta^2],$$
$$[Az^2\theta^3 = Az\theta + Az\theta^2].$$

Les corps qui, comme les métaux, réduisent l'acide nitrique de bioxyde et de protoxyde d'azote agissent de même et plus faci sur l'acide azoteux. Millon admet que les oxydations par l'acide n exigent pour commencer à froid la présence préalable de l'acide n Ce dernier serait l'agent actif, sans cesse renouvelé, de l'oxydatio que le bioxyde qui en résulte, se trouvant en présence d'acide ni se convertit partiellement en acide azoteux :

$$\begin{array}{ccccc} [4(Az\theta) & + & Az^2\theta^5Aq & = & 3(Az^2\theta^3)Aq], \\ \underset{\text{Bioxyde d'azote.}}{2AzO^2} & + & \underset{\text{Acide azotique.}}{AzO^5Aq} & = & \underset{\text{Acide azoteux.}}{3AzO^3Aq}. \end{array}$$

Le *bioxyde d'azote* obtenu, comme il est dit plus haut, par oxydation des acides nitrique et nitreux, peut revenir directem degrés supérieurs. Il suffit de le mettre en présence de l'oxygè ou naissant.

Avec l'oxygène libre il semble se former au premier mom l'acide azoteux, quel que soit l'excès d'oxygène (Gay-Lussac, Ber En effet, en agitant vivement le mélange des deux gaz au contac solution alcaline caustique, qui absorbe l'acide azoteux au fur et sure de sa synthèse, on peut convertir en acide azoteux les 98/ bioxyde d'azote, malgré la présence d'un excès d'oxygène. San précaution il ne se forme que de l'acide hypoazotique.

Les réactions successives sont donc

$$\left[\begin{array}{l} 2(Az\theta) + \theta = Az^2\theta^3 \\ Az^2\theta^3 + \theta = 2(Az\theta^2) \end{array}\right].$$

On pourrait croire, d'après cela, qu'en employant un ex

oxyde d'azote on éviterait la formation d'acide hyponitrique, et que le sultat final serait du bioxyde et de l'acide azoteux. Il n'en est rien. me dans ce cas, si l'acide azoteux n'est pas immédiatement absorbé, i trouve un mélange complexe et variable en proportions, suivant les constances, de bioxyde d'azote, d'acide azoteux et d'acide hyponique (Berthelot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (5), t. VI, p. 193). s résultats s'expliquent par l'instabilité de l'acide azoteux, qui nd à se dédoubler en un mélange de bioxyde d'azote et d'acide hypotrique.

Il s'établit dans chaque cas un équilibre déterminé entre les trois z, bioxyde d'azote, acide azoteux, acide hypoazotique.

Le bioxyde d'azote réagit sur l'acide nitrique concentré et donne de cide hypoazotique ou de l'acide azoteux, selon le degré de dilution :

$$\left[\begin{array}{l} AzO + Az^2O^5Aq = 3(AzO^2) + Aq \\ 4(AzO) + Az^2O^5Aq = 3(Az^2O^5Aq) \end{array}\right].$$

Sous l'influence de la chaleur seule (vers 520°), le bioxyde est décomposé : partie en ses éléments, azote et oxygène; partie en protoxyde zote et en oxygène. L'oxygène qui provient de ces dédoublements ne t apparaître en liberté, car il rencontre du bioxyde qu'il convertit en ide hypoazotique stable dans ces conditions. Avec l'étincelle, les phénomènes sont du même ordre, mais plus rapides. Un tiers environ du z détruit se change en protoxyde; les deux autres tiers forment de l'azote.

Protoxyde. — Lorsque la réduction des oxydes supérieurs a été poussée squ'au protoxyde d'azote, le retour aux degrés supérieurs n'est plus si aisé et ne s'accomplit pas à la température ordinaire, sous la seule fluence de l'oxygène et de l'eau. Même au rouge sombre, en présence e l'oxygène, il n'engendre ni bioxyde, ni acide hypoazotique.

L'étincelle électrique éclatant dans le gaz hilariant donne lieu à ne décomposition rapide (Priestley, Grove, Andrews et Tait, Buff et ofmann, Berthelot). Au bout d'une minute, avec de faibles étincelles, n tiers du gaz est transformé. On obtient un mélange d'azote, d'oxyène et d'acide hypoazotique. La présence de ce dernier peut s'expliquer oit par l'union subséquente et connue de l'azote et de l'oxygène sous influence de l'électricité, soit par une réaction spéciale éprouvée par le rotoxyde :

$$[2(Az^2O) = AzO^2 + 3Az].$$

La proportion de l'acide hyponitrique représente environ 1/7 du volume final, lorsqu'on a détruit les trois quarts du protoxyde. La partie

décomposée se partage à peu près également entre les deux réactions:

$$\left[\begin{array}{c} Az^2O = Az^2 + O \\ 2\,(Az^2O) = AzO^2 + 3\,Az \end{array}\right],$$

$$AzO = Az + O,$$
$$4\,AzO = AzO^4 + Az^3.$$

En résumé, le protoxyde d'azote se comporte comme l'azote lui-même au point de vue de la synthèse des composés oxygénés supérieurs.

M. Berthelot a comparé la stabilité des divers oxydes de l'azote et rectifié quelques données erronées qui figuraient sur ce sujet dans les traités de chimie.

Le protoxyde d'azote résiste mieux à l'action d'une chaleur modérée (rouge sombre, 520° environ) qu'on ne le supposait en général. Au bout d'une demi-heure, il n'y a guère plus de 1,5 pour 100 de décomposé en azote et en oxygène, sans production d'un oxyde supérieur. Une compression très brusque et violente le résout entièrement en ses éléments. Il n'exerce d'action oxydante à froid sur aucun corps.

Le bioxyde d'azote chauffé en vase clos vers 520° se décompose plus vite et dans le sens indiqué plus haut. Au bout d'une demi-heure, le quart du gaz initial était déjà dédoublé. Si, malgré cette instabilité plus grande, le bioxyde n'entretient pas la combustion du charbon ou du soufre aussi facilement que le protoxyde, cela tient à ce que, sous le même volume, il ne renferme pas plus d'oxygène que le dernier gaz, et qu'au lieu de fournir uniquement par sa décomposition sèche de l'azote et de l'oxygène, il donne d'abord de l'acide hypoazotique, corps réellement plus stable que le protoxyde.

Une foule de réactions lentes, opérées à froid et qui le ramènent à l'état d'azote et de protoxyde d'azote, établissent également sa moindre stabilité. On peut dire d'une manière générale que la plupart des corps oxydables qui tendent à ramener les acides azotique et azoteux à l'état de bioxyde provoquent à la longue la réduction de ce corps sous les formes de protoxyde, d'azote et même d'ammoniaque.

L'acide hypoazotique est considéré avec raison comme le plus stable des composés oxygénés de l'azote. Chauffé à 500° pendant une heure en vase clos, il ne donne aucun indice de décomposition. Il ne réagit ni à froid ni à chaud (rouge sombre) sur l'oxygène et sur l'azote secs.

Chaleur de combinaison des composés oxygénés de l'azote.

Cette question a été étudiée par MM. Berthelot et Thomsen. Les résultats publiés par ces deux savants offrent un accord satisfaisant; ils

ont résumés dans le tableau suivant, dont les nombres de la troisième colonne représentent la chaleur de formation de 2 volumes ou de 1 molécule de composé ; la cinquième colonne donne la chaleur de formation rapportée à la même quantité d'azote (2 volumes).

Les éléments sont comptés à l'état gazeux.

NOMS FORMULES ET ÉTAT	ÉLÉMENTS constituants dont l'union développe le phénomène thermique	CALORIES	ÉLÉMENTS constituants dont l'union développe le phénomène thermique	CALORIES
Protoxyde d'azote gazeux Az^2O.	$Az^2 . O$	— 18 316	$Az^2 \quad O$	— 18 316
Bioxyde d'azote gazeux AzO.	$Az . O$	— 43 400	$Az^2 . O^2$	— 86 800
Acide azoteux gazeux Az^2O^3.	$Az^2 . O^3$	— 66 060	$Az^2 . O^3$	— 66 060
Acide hypoazotique gazeux AzO^2.	$Az . O^2$	— 24 630	$Az^2 . O^4$	— 49 260
Acide azotique anhy. gazeux Az^2O^5.	$Az^2 . O^5$	— 45 200	$Az^2 . O^5$	— 45 200

Tous les composés oxygénés de l'azote pris à l'état de gaz sont formés à partir de leurs éléments avec absorption de chaleur et exigent, par conséquent, pour leur synthèse, le concours d'une énergie étrangère.

Du premier au second terme, la quantité de chaleur absorbée augmente, puis elle diminue de nouveau progressivement d'un terme à l'autre. Le corps le plus stable, l'acide hypoazotique, ne répond ni au minimum ni au maximum de chaleur absorbée.

On peut dire que

$Az^2 + O$	absorbe.	18316	calories.
$Az^2O + O$	—	68484	—
$Az^2O^2 + O$	dégage	20740	—
$Az^2O^3 + O$	—	16800	—
$Az^2O^4 + O$	—	4060	—

Protoxyde d'azote, [Az^2O] AzO.

Ce corps, appelé aussi *gaz hilariant*, à cause de ses propriétés physiologiques et de son action spéciale sur les centres nerveux, a été découvert par Priestley et étudié par Davy. Il est incolore, de saveur sucrée. Sa densité est égale à 1,527. Il se liquéfie aisément par la compression aidée d'un abaissement de température (voyez t. I, p. 31 et 39). A zéro, il exige environ 30 atmosphères pour se condenser. On obtient

ainsi un liquide incolore, mobile, d'une densité égale à 0,937, dont l'évaporation rapide produit un abaissement de température considérable (— 140°), suffisante pour amener une partie du produit à l'état solide (à — 100° environ). Son point d'ébullition à la pression ordinaire est de — 87°,9.

TENSIONS DU PROTOXYDE LIQUIDE A DIVERSES TEMPÉRATURES.

— 83°.	1	atmosphère.
— 62°.	3,1	—
— 40°.	8,7	—
0°.	30	—

Une tige métallique immergée dans le protoxyde liquide produit un bruit semblable à celui d'un fer rouge plongé dans l'eau ; le mercure se congèle immédiatement à son contact; il en est de même de l'eau et des acides azotique et sulfurique. Avec l'eau, si l'on opère sans précaution, la formation de vapeur de protoxyde peut prendre une forme explosive et dangereuse. L'alcool, l'éther et le sulfure de carbone se mélangent au liquide sans se solidifier.

Le protoxyde d'azote liquide et très pur se fabrique aujourd'hui industriellement pour les besoins des dentistes et sert comme anesthésique momentané; il est livré au commerce dans des vases métalliques à parois très résistantes et munis de robinets spéciaux pour le débit du gaz.

Au point de vue chimique, les corps les plus oxydables, tels que le potassium, le phosphore, le soufre, sont sans action sur lui aux températures basses où le mélange se fait. Un morceau de charbon incandescent nage à la surface du liquide et brûle avec éclat; il se produit un véritable phénomène de caléfaction, qui empêche le charbon rouge de se mouiller et le maintient dans une atmosphère sans cesse renouvelée de gaz, au sein de laquelle il brûle aisément.

Le gaz protoxyde d'azote est assez soluble dans l'eau ; il se rapproche sous ce rapport de l'acide carbonique.

COEFFICIENTS DE SOLUBILITÉ A DIVERSES TEMPÉRATURES.

Température.	Eau.	Alcool.
0°.	1,3052	4,1780
5°.	1,0954	3,8442
10°.	0,9196	3,5408
15°.	0,7778	3,2678
20°.	0,6700	3,0253

Comme il ne forme pas d'hydrate stable, la quantité réelle de gaz dissous dans un volume déterminé d'eau, à une température constante, est proportionnelle à la pression du gaz au-dessus du liquide. On peut,

quent, préparer des eaux gazeuses au protoxyde d'azote par les qui servent à la fabrication de l'eau de Seltz artificielle. L'eau *azotique*, employée en médecine dans les affections goutteuses tismales, n'est autre chose qu'un produit de ce genre.

ration. — Priestley a obtenu le protoxyde d'azote en maintelant longtemps le bioxyde en contact avec des corps réducteurs, le zinc ou le fer divisés, le foie de soufre, qui lui enlèvent la son oxygène.

s métaux mis en présence de l'acide azotique étendu donnent dégagement de protoxyde plus ou moins pur. Ainsi le zinc ou et l'acide azotique à 12 pour 100 d'acide réagissent à froid ou uce chaleur. On enlève le bioxyde qui peut se trouver mélangé agitant celui-ci avec une solution de sulfate ferreux.

cédé le plus avantageux est fondé sur la réduction et l'oxydaroques de l'acide azotique et de l'ammoniaque, ou, en d'autres sur la décomposition du nitrate d'ammoniaque par la chaleur :

$$[AzO^5HAzH^3]\,AzO^5HOAzH^3.$$

éprouve sous l'influence de la chaleur et suivant le procédé fement plusieurs modifications :

me température qui ne dépasse pas 190 à 200° et avant toute ction il se sublime en proportions notables.

une température supérieure à 210° et inférieure à 300° le sel scinde en protoxyde d'azote et en vapeur d'eau :

$$[AzO^5H\,.\,AzH^3 = Az^2O + 2\,H^2O],$$
$$AzO^5HO\,.\,AzH^3 = 2\,AzO + 4\,HO.$$

ction donne lieu à la mise en liberté d'environ 26 000 calories molécule de sel.

s l'influence d'un échauffement brusque et au-dessus de 300°, pparaître des décompositions plus profondes qui donnent naisde l'azote et de l'oxygène ou à de l'azote et du bioxyde d'azote acide hypoazotique. Ces phénomènes sont également exother-Avec un peu d'attention, on peut en grande partie en éviter l'apmais il sera toujours nécessaire, pour avoir le gaz protozyde pur, er à la lessive de soude et au sulfate ferreux, afin d'absorber les acides et le bioxyde. Il convient aussi de faire usage d'un l'ammoniaque exempt de chlorhydrate d'ammoniaque qui fourchlore, et de le sécher préalablement; sans cette dernière préon risquerait de rentrer au début dans la première réaction, la ture ne pouvant s'élever assez haut tant qu'il reste de l'eau

liquide à vaporiser. La nature exothermique de la formation du protoxyde aux dépens du nitrate d'ammoniaque explique pourquoi la réaction devient quelquefois tumultueuse, explosive et difficile à modérer.

L'expérience se fait dans une petite cornue ou dans un ballon muni d'un tube de dégagement pour recueillir le gaz sur la cuve à mercure ou sur une cuve à eau chauffée vers 30 à 35°, afin de diminuer la solubilité du gaz. Il est bon de faire passer le courant à travers une solution de potasse caustique et une solution de sulfate ferreux.

Le protoxyde d'azote se décompose au rouge vif dans un tube en porcelaine et donne de l'azote et de l'oxygène; il entretient la combustion du charbon, du soufre, du phosphore presque aussi bien que l'oxygène. Une allumette à demi éteinte s'y rallume assez facilement; un mélange à volumes égaux de ce gaz et d'hydrogène détone sous l'influence de l'étincelle, de l'éponge de platine ou d'un corps en combustion.

Chauffé avec les métaux alcalins, il les oxyde en laissant un résidu d'azote égal au volume primitif. Cette dernière réaction a été utilisée pour l'analyse du gaz. On opère avec une cloche courbe contenant un volume connu de gaz et l'on pousse un fragment de sodium dans la portion horizontale et un peu renflée de la cloche. En chauffant doucement on détermine l'inflammation du métal alcalin. La réaction une fois terminée, on trouve, après refroidissement, un volume d'azote égal à celui du protoxyde. Si de la densité du gaz hilariant 1,5270 on retranche la densité de l'azote 0,9713, le reste 0,5557 est égal à la demi-densité de l'oxygène. Par conséquent le protoxyde d'azote est formé de 2 volumes d'azote unis à 1 volume d'oxygène, le tout formant 2 volumes. On pourrait confondre le protoxyde d'azote avec un mélange comburant de 2 volumes d'azote et de 1 volume d'oxygène; mais l'action du sodium provoquerait, dans ce cas, une contraction de un tiers, l'oxygène libre serait absorbable par le phosphore à froid et par les sulfures alcalins, et donnerait des vapeurs rutilantes avec le bioxyde d'azote; enfin le protoxyde d'azote est beaucoup plus soluble que l'oxygène dans l'eau et dans l'alcool.

Le protoxyde d'azote a reçu des applications médicales; on l'emploie surtout comme anesthésique passager pour l'avulsion des dents. Respiré pur ou mélangé avec de l'air, il provoque une annulation momentanée des sensations, accompagnée d'une excitation préalable du cerveau qui porte à des idées gaies et riantes; de là lui vient le nom de *gaz hilariant* que lui donna Davy, après avoir fait sur sa personne de nombreuses expériences. Les recherches de M. P. Bert ont montré que de tous les anesthésiques c'est le plus inoffensif; il n'agit en effet que sur les centres cérébrospinaux, sans influer sur les fonctions de la vie animale, sur les mouvements du cœur, sur les phénomènes respiratoires

ligestifs. Son rôle comme oxydant lui permet peut être aussi de plcer l'oxygène dans la respiration.

Bioxyde d'azote, [Az Θ] AzO^2.

e bioxyde d'azote est un gaz incolore, d'une densité égale à 1,039, éfiable par la détente, après une compression de plusieurs centaines mosphères ; peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool, qui bsorbe, à 0°, 0,31606 de son volume.

e bioxyde d'azote prend naissance par la réduction de l'acide nique étendu au moyen de certains métaux, à froid.

e cuivre que l'on emploie le plus ordinairement à cet effet, donne jours lieu à la formation simultanée d'un peu de protoxyde d'azote, t la proportion peut atteindre et même dépasser 10 pour 100.

On introduit de la tournure de cuivre et de l'acide azotique à pour 100 (d'une densité égale à 1,2) dans un appareil analogue à i qui sert à préparer l'hydrogène avec le zinc et l'acide sulfu-e. La réaction commence très lentement, puis s'accélère beaucoup, qu'il s'est formé de l'acide azoteux ; l'atmosphère du flacon se rem-de vapeurs rutilantes dues à la présence de l'air ; lorsque celles-ci éliminées, on recueille le gaz sur la cuve à eau ou sur la cuve à rcure.

On obtient un gaz plus pur en remplaçant le cuivre par le mercure. s les deux cas le phénomène peut être représenté par l'équation sui-te (M désignant du cuivre ou du mercure) :

$$[3M + 4(Az\Theta^5H) + Aq = 3(Az\Theta^5M) + 2H^2\Theta + AzO + Aq]$$
$$3M + 4(AzO^5HO) + Aq = 3(AzO^5MO) + 4HO + AzO^2 + Aq,$$

L'oxydule de cuivre traité à froid ou à une douce chaleur par de l'a-e nitrique à 10 ou 15 pour 100 fournit aussi du bioxyde pur :

$$Cu^2\Theta) + 14(Az\Theta^5H) + Aq = 6[(Az\Theta^5)^2Cu] + 2Az\Theta + 7(H^2\Theta) + Aq]$$
$$Cu^2O + 7(AzO^5HO) + Aq = 6(AzO^5CuO) + AzO^2 + 7HO + Aq.$$

Les meilleurs procédés pour préparer le bioxyde exempt de pro-yde sont fondés sur l'action ménagée de l'acide azotique sur le fate ferreux ou sur l'acide sulfureux ; de l'acide chlorhydrique con-tré est divisé en deux parts égales ; l'une d'elles est saturée par lition de fer et, lorsque le métal refuse de se dissoudre, on verse la eur dans une fiole, en ajoutant la seconde portion d'acide et une dose venable de salpêtre ; en chauffant légèrement, on détermine un dé-

gagement régulier de bioxyde pur :

$$[6\,FeCl^2 + 2\,AzO^5Na + 8\,HCl = 3\,(Fe^2Cl^6) + 2\,(Az\Theta) + 2\,ClNa + 4\,H^2\Theta],$$
$$6\,FeCl + AzO^5NaO + 4\,HCl = 3\,(Fe^2Cl^3) + AzO^2 + ClNa + 4\,HO.$$

Protochlorure de fer. Sesquichlorure de fer.

Ou bien encore, dans un petit ballon contenant de l'acide azotique d'une densité égale à 1,25, que l'on chauffe, on dirige un courant lent et régulier d'acide sulfureux pur, qui est converti en acide sulfurique avec dégagement de bioxyde d'azote :

$$[3\,(SO^2) + 2\,(AzO^5H) + Aq = 3\,(S\Theta^3Aq) + 2\,(Az\Theta) + H^2\Theta],$$
$$3\,SO^2 + AzO^5HO + Aq = 3\,(SO^3Aq) + AzO^2 + HO.$$

La plupart des propriétés chimiques de ce corps, l'action de la chaleur, de l'étincelle, des corps combustibles à chaud ou à froid, de l'oxygène libre et de l'acide nitrique, ont été indiquées plus haut à l'occasion des généralités. Nous ne relèverons que quelques autres particularités. Le charbon, le soufre, une bougie ou un jet d'hydrogène allumés s'éteignent dans ce gaz ; le phosphore une fois mis en combustion à l'air continue à y brûler avec éclat. Un mélange de bioxyde d'azote et de vapeurs de sulfure de carbone s'enflamme et brûle avec une lumière blanche et éblouissante, qui fait détoner un mélange de chlore et d'hydrogène placé près du vase à combustion.

Les deux propriétés les plus caractéristiques sont :

1° La manière dont il se comporte avec l'air en donnant des vapeurs rutilantes, mélange d'acides azoteux et hypoazotique. On avait cru pouvoir fonder sur cette réaction un procédé eudiométrique pour absorber l'oxygène libre, mais on reconnut que les rapports entre le bioxyde et l'oxygène absorbés varient de 3/4 à 3/12 selon les circonstances.

2° L'absorption par une solution de sulfate ferreux qu'il colore en brun noir très foncé ; $2\,(SO^4Fe)$ ou $4\,(SO^3FeO)$ absorbe $(Az\Theta)$ ou AzO^2.

D'après Gay-Lussac, le bioxyde d'azote en contact avec une solution de potasse caustique se décompose en protoxyde et en azotite. Outre les corps minéraux déjà cités, un certain nombre de composés organiques le réduisent en dégageant la totalité ou la moitié seulement de l'azote, l'autre restant sous la forme d'acide hypoazotique.

Les métaux alcalins chauffés avec lui le réduisent avec incandescence et peuvent servir à en déterminer la composition, de même que celle du protoxyde. Les résultats sont les suivants : pour 1 volume de gaz on trouve un résidu de 1/2 volume d'azote. En retranchant de la densité du bioxyde 1,0390 la demi-densité de l'azote 0,4837, la différence, 0,5553, est égale à la demi-densité de l'oxygène. Par conséquent 2 volumes contiennent 1 volume d'azote uni sans condensation à 1 volume d'oxygène.

n peut aussi analyser le bioxyde d'azote comme on procède avec ; au moyen de l'eudiomètre, en faisant détoner avec un excès d'hygène, à condition d'ajouter du gaz de la pile pour favoriser la comtion. Cette méthode est applicable au protoxyde.

Sel de Devers ou *hypoazotite d'argent.* — Devers a observé qu'en utant peu à peu de l'amalgame de sodium à une solution refroidie de rate de soude, jusqu'à ce que l'effervescence qui se développe ait sé, et en neutralisant le liquide par de l'acide acétique, on obtient e solution qui donne avec le nitrate d'argent un précipité jaune, soble dans l'acide nitrique et dans l'acide sulfurique étendus, insoluble ns l'eau, et inaltérable à la lumière. Sous l'influence de la chaleur, précipité se décompose en argent et en bioxyde d'azote, quelquefois c explosion. Devers lui assigne la formule $AzOAg$. On doit consier ce sel comme dérivé d'un acide $AzOH$ ou Az^2OH^2O, dont le toxyde d'azote serait l'anhydride.

La solution primitive, exactement neutralisée par l'acide acétique, rmit des précipités avec divers sels métalliques : sels de plomb, de rcure, de cuivre, de manganèse, etc. ; elle réduit le permanganate de asse et dégage du protoxyde d'azote quand on la chauffe après l'ar acidulée à l'acide acétique. On peut isoler l'acide du sel d'argent délayant celui-ci dans de l'eau, en ajoutant une quantité proportionle d'acide chlorhydrique et en filtrant. On obtient ainsi une solution olore, fortement acide, qui précipite par le nitrate d'argent en jaune, luit le permanganate de potasse et bleuit l'empois d'amidon ioduré ; te solution se décompose peu à peu à froid et rapidement à chaud en mant du protoxyde d'azote.

Les faits annoncés par Devers ont été confirmés depuis par d'autres périmentateurs (*Berichte der deutchen chem. Gesellsch.*, 1877, p. 1507 1306). Ils ont une grande importance, car ils conduisent à faire enager le protoxyde d'azote comme un acide hypoazoteux anhydre dont ydrate serait Az^2OH^2O ou $AzOH$. Le bioxyde d'azote AzO vient alors placer entre l'acide hypoazoteux et l'acide azoteux, Az^2O^3, au même ng que l'acide hypoazotique AzO^2 entre l'acide azoteux et l'acide azoque. Ce rapprochement est justifié par une ancienne observation de ay-Lussac, d'après laquelle une solution de potasse transforme le ioxyde d'azote en azotite et en protoxyde d'azote (acide hypoazoteux nhydre). (Voyez la série d'oxydation de l'azote, page 320.)

Acide azoteux ou nitreux, $[A.^2..^3]$ AzO^3.

L'acide azoteux est nettement défini par la connaissance de ses sels, dont quelques-uns ont été obtenus cristallisés. Il n'a pas encore pu être

isolé anhydre, dans un état de pureté complète; quelle que soit la méthode employée pour le préparer, il est toujours mélangé avec plus ou moins d'acide hypoazotique, ce qui s'explique par la facilité extrême avec laquelle il se dédouble en bioxyde d'azote et en acide hypoazotique, même à basses températures. Fritzsche (*Journ. für prak. Chemie*, t. XLI, p. 14, et t. LIII, p. 86) est néanmoins parvenu à préparer un produit liquide contenant près de 95 pour 100 d'acide azoteux mélangé à l'acide hypoazotique, ce qui permet d'apprécier approximativement les propriétés de ce corps.

A la température ordinaire, il est gazeux et se confond par sa couleur avec les vapeurs d'acide hypoazotique, avec lesquelles il est du reste toujours mélangé, en formant ce que l'on nomme communément vapeurs nitreuses ou rutilantes.

Au-dessous de zéro, il constitue un liquide bleu indigo foncé bouillant vers 0°, en se décomposant partiellement en bioxyde d'azote et en acide hypoazotique.

Le spectre d'absorption de l'acide azoteux, observé pendant la dilatation qui commence à + 2°, présente 21 raies d'absorption placées à droite et à gauche de la raie du sodium et 6 bandes plus larges situées vers le bleu; il est identique avec celui des vapeurs d'acide hypoazotique.

L'acide azoteux se dissout en proportions sensibles dans l'eau à zéro; la solution garde une teinte bleue prononcée, à moins qu'elle ne soit très étendue; lorsqu'on chauffe celle-ci, elle dégage du bioxyde d'azote et retient de l'acide nitrique et un peu d'acide nitreux non altéré. Cette décomposition ne doit pas être considérée comme provoquée par l'eau; elle est une conséquence de l'instabilité de l'acide nitreux, qui se dédouble en bioxyde d'azote et en acide hyponitrique; l'acide hyponitrique au contact de l'eau se transforme en acide nitrique hydraté et en acide nitreux qui recommence le même cycle, et ainsi de suite jusqu'à épuisement; seulement, à mesure que la dose d'acide nitreux diminue, sa stabilité augmente et l'on arrive pour chaque température à une limite où il cesse d'être sensiblement modifié.

L'existence d'un hydrate d'acide azoteux dont la formule serait $[AzO^2H$ ou $Az^2O^3H^2O]\,AzO^3HO$ est loin d'être prouvée; la persistance de la teinte bleue dans des solutions relativement étendues semble contraire à cette vue.

On obtient l'acide azoteux le plus pur en ajoutant de l'eau froide petit à petit, au moyen d'une pipette capillaire, à de l'acide hypoazotique anhydre condensé dans un matras et refroidi au moyen d'un mélange refrigérant. On emploie environ 1 partie d'eau pour 2 parties d'acide hypoazotique. Il se forme deux couches : l'une, supérieure, a une teinte

ert pré et se compose d'une dissolution de vapeurs nitreuses dans 'acide azotique hydraté; la seconde, inférieure, est bleu-verdâtre foncé. 'a employant les précautions convenables pour éviter toute élévation xcale de température, le gaz bioxyde d'azote ne se dégage qu'en très etites quantités. Le produit de cette réaction, qui résulte du dédoulement de l'acide hyponitrique en acide azotique hydraté et en acide ioteux,

$$4(AzO^2) + Aq = Az^2O^5\,Aq + Az^2O^3,$$

it distillé à une basse température; le liquide inférieur commence ijà à bouillir vers zéro et les vapeurs condensées dans un mélange ifrigérant donnent un liquide bleu, qui est de l'acide azoteux impur.

On arrive à un résultat analogue si, comme l'a fait M. Peligot, on irige du bioxyde d'azote dans de l'acide hyponitrique liquide et refroidi. elui-ci prend une teinte verte et émet des vapeurs très volatiles, condenibles au-dessous de zéro en un liquide bleu-verdâtre (mélange d'acides ioteux et hypoazotique). D'après Hasenbach, si, au lieu d'opérer à froid, mme l'a fait M. Peligot, on fait agir le bioxyde à une température lus élevée, il se formerait de l'acide azoteux pur, bleu indigo foncé et ouillant à + 2° (?). En prenant comme point de départ la partie condensable par le froid des vapeurs rutilantes émises pendant la réaction le 8 parties d'acide nitrique étendu d'une densité de 1,25, sur 1 partie d'amidon, M. Peligot a pu isoler, par des distillations fractionnées, un liquide vert foncé, bouillant à — 2°. Les vapeurs sont d'abord desséchées par leur passage à travers une colonne de chlorure de calcium, puis dirigées dans un matras entouré d'un mélange de glace et de sel.

En traitant l'acide arsénieux en poudre par de l'acide azotique d'une densité égale à 1,33, dans un appareil exclusivement en verre, en desséchant les vapeurs rouges sur du sulfate de cuivre anhydre et en les refroidissant avec un mélange de glace et de sel, on obtient un liquide bleu qui commence à bouillir à + 2°, fournit une portion notable de produit passant entre 10° et 13° et enfin de l'acide hypoazotique bouillant à 22°. Dans cette réaction, il se forme donc également un mélange d'acides azoteux et hypoazotique. Nylander (*Zeitschrift für Chem.*, 1866, p. 66) avait annoncé que la portion bleue, bouillant entre 10° et 13°, est un isomère de l'acide hypoazotique. Hasenbach (*Journ. für prak. Chem.*, (2), t. IV, p. 1) a montré depuis que ce n'est qu'un mélange d'acide azoteux avec un grand excès d'acide hypoazotique.

Un mélange de 4 volumes de bioxyde, 2(AzO), et de 1 volume d'oxygène, O, soumis à une température de — 20°, se condense en un liquide vert, très volatil, qui contient de l'acide azoteux et de l'acide

hypoazotique (Dulong) ; cependant les deux gaz se trouvent dans les pro portions convenables pour former Az^2O^3. Cette expérience prouve qu l'union ne peut être complète et qu'il s'établit un équilibre entr AzO, Az^2O^3 et AzO^2.

Streiff (*Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, t. V, p. 285) utilis la décomposition par l'eau des cristaux des chambres de plomb pou dégager régulièrement de l'acide azoteux *pur* (?) :

$$[S^2Az^2O^9 + Aq = 2(SO^3Aq) + Az^2O^3],$$
$$S^2AzO^9 + Aq = 2(SO^3Aq) + AzO^3.$$

On obtient une solution concentrée de ces cristaux en dirigeant u courant de gaz sulfureux dans de l'acide nitrique fumant et refroid jusqu'à ce qu'il ait pris une consistance sirupeuse. En laissant tomb goutte à goutte de l'eau dans cette solution et en agitant, l'acide azoteu se dégage, mais il est difficile d'admettre, comme le dit l'auteur, qu le gaz soit pur et ne se dissocie pas partiellement en acide hypoazotiqu et en bioxyde d'azote.

D'après Weltzien, l'acide azoteux s'unit à l'acide sulfurique de Nordhausen $[2SO^3 . H^2O]$ ou $2SO^3 . HO$ et donne une masse cristalline qui renferme $[2SO^3 . H^2O . Az^2O^3]$ ou $2SO^3 . HO . AzO^3$ et que l'on peut également employer pour la préparation de l'acide azoteux.

Les azotites sont beaucoup plus faciles à préparer à l'état pur. On les obtient par la décomposition sèche de certains azotates : azotates de potasse, de soude, d'argent, et par la réduction de l'azotate de potasse par certains métaux, tels que le plomb.

L'azotite d'ammoniaque prend naissance dans l'oxydation de l'ammoniaque au moyen de l'ozone, du permanganate de potasse, ou au moyen de l'oxygène ordinaire et du platine chaud, et dans l'oxydation lente du cuivre en présence de l'air et de l'ammoniaque. On trouve de petites quantités d'acide azoteux dans les produits condensables de la combustion du gaz de l'éclairage.

L'acide azoteux offre quelques propriétés chimiques intéressantes : i est en même temps réducteur et oxydant. Mis en présence de l'acide chromique, de l'acide iodique et de l'acide hypermanganique, il le désoxyde en passant à l'état d'acide azotique ; il oxyde au contraire faci lement les métaux et l'iodure de potassium dont il met l'iode en liberté Les réactions sur l'hypermanganate et sur l'empois d'amidon ioduré son très sensibles et servent de base aux procédés au moyen desquels on recherche la présence de l'acide azoteux.

Lorsque l'acide azoteux ou les azotites sont soumis à l'action de l'hydrogène naissant, il se forme de l'oxyammoniaque ou hydroxylamine

(Fremy); cette base, dont nous parlons plus loin, a été découverte par Lossen parmi les produits de la réduction du nitrate de méthyle.

La composition de l'acide est établie par l'analyse de ses sels et par le dédoublement de l'azotite d'ammoniaque, sous l'influence de la chaleur, en eau et en azote, réaction qui entraîne pour l'acide azoteux la formule $[Az^2O^3]\,AzO^3$:

$$[Az^2O^3 + 2(AzH^3) = 4Az + 3H^2O],$$
$$AzO^3 + AzH^3 = 2Az + 3HO.$$

Acide hypoazotique, $[AzO^2]\ AzO^4$.

L'acide hypoazotique est connu depuis longtemps. Il suffit, en effet, d'attaquer un métal par l'acide nitrique pour voir se développer des vapeurs nitreuses au contact de l'air.

Ses propriétés et sa composition ont été particulièrement étudiées par Gay-Lussac, par Dulong et par M. Peligot.

On l'obtient : 1° par l'union directe du bioxyde d'azote avec la moitié de son volume d'oxygène. Les gaz étant secs, le produit rutilant peut être condensé à l'état liquide au moyen d'un mélange réfrigérant ; 2° par la décomposition sous l'influence de la chaleur de certains azotates, azotates de cuivre, de plomb. Ce dernier sel convient le mieux à cet effet. Il se dédouble à une température inférieure à celle du ramollissement du verre en oxyde de plomb, oxygène et acide hyponitrique. Le nitrate de plomb cristallisé et pur est finement broyé et chauffé dans une capsule ouverte, jusqu'à ce qu'il commence à dégager des vapeurs nitreuses. On a soin de le remuer avec une spatule en platine pendant cette opération, qui a pour but de bien sécher le sel. La masse est ensuite introduite dans une cornue en verre lutée, ou dans une cornue en grès que l'on chauffe au-dessous du rouge et avec précaution, en tenant le col relevé et incliné à l'horizon ; un tube en verre, courbé et fixé à la cornue, amène les gaz au fond d'un matras d'essayeur entouré d'un mélange réfrigérant de glace et de sel. L'acide hypoazotique se condense, tandis que l'oxygène se dégage ; en perdant les premières portions, qui sont parfois encore aqueuses, on arrive à un produit parfaitement pur.

L'appareil suivant, de M. Hofmann (fig. 111), permet de démontrer dans un cours la décomposition de l'acide azotique monohydraté sous l'influence de la chaleur et la production de vapeurs nitreuses et d'oxygène : A, petit matras en platine, rempli de pierre ponce sèche ; B, entonnoir à robinet pour laisser couler goutte à goutte l'acide dans le matras porté au rouge ; C, tube pour condenser les vapeurs nitreuses et

amener l'oxygène sur la cuve à eau. Le même appareil peut servir à démontrer la décomposition sèche de l'acide sulfurique.

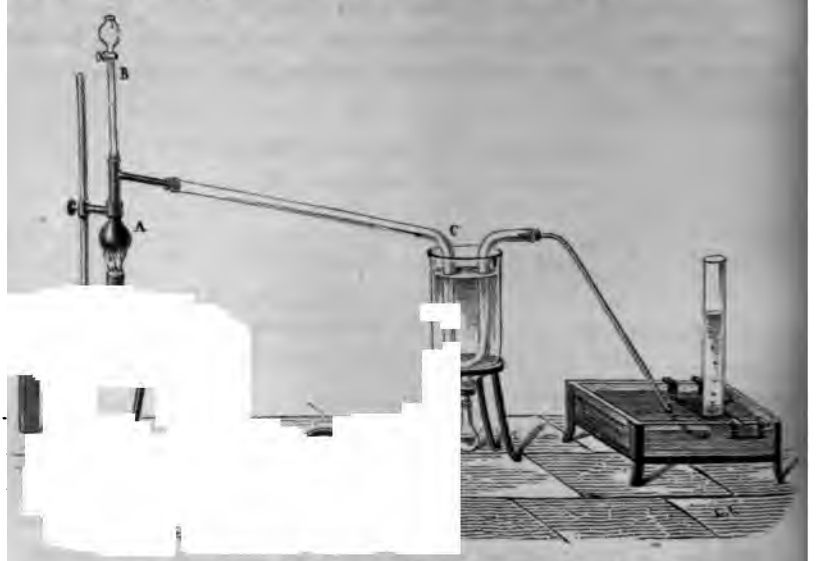


Fig. 111. — Appareil Hofmann pour la décomposition de l'acide azotique.

Nous renvoyons aux généralités sur les combinaisons oxygénées de l'azote pour les autres conditions dans lesquelles il se forme de l'acide hyponitrique pur ou mélangé d'acide azoteux et qui se prêtent moins bien à une préparation régulière.

L'acide hypoazotique pur et sec est liquide à la température ordinaire, d'une couleur jaune-orangé. Il bout à + 22° et se congèle à — 9°, en donnant une masse cristalline incolore. La teinte du liquide est d'autant moins foncée que la température est plus basse et plus rapprochée du point de solidification.

La densité de l'acide liquide est, d'après Dulong, égale à 1,451. La densité de vapeur a été déterminée à diverses températures par MM. Deville et Troost (*Comptes rendus*, t. LXIV, p. 240); ils ont trouvé :

Température.	Densité.	Température.	Densité.
26°,7	2,65	90°,0	1,71
35°,4	2,53	100°,1	1,68
39°,8	2,46	111°,3	1,65
49°,6	2,27	121°,5	1,62
60°,2	2,08	135°,0	1,60
70°,0	1,92	154°,0	1,58
80°,0	1,80	183°,2	1,57

On voit que la densité décroît rapidement jusqu'à 60°, tem

r de laquelle le changement se ralentit pour devenir nul vers En même temps la coloration augmente avec la température[1].

ıucoup de savants ont voulu voir dans ces faits la preuve qu'à une basse température ypoazotique a réellement pour formule $[Az^2O^4] = 2$ vol., et qu'il se dédouble de plus complètement en 2 molécules $[AzO^2]$, occupant chacune 2 volumes, à mesure que la ture s'élève. M. Salet a cherché à apporter des arguments nouveaux en faveur de cette au moyen d'observations colorimétriques (*Compt. rend.*, t. LXVII, p. 488). Il com- ar calculer quelle serait la composition d'un mélange de Az^2O^4 et de AzO^2, offrant à ıpérature donnée la densité trouvée par expérience, en supposant que ces deux corps ent normalement. D étant la densité du mélange par rapport à l'hydrogène, a et b ntités en poids de AzO^2 et de Az^2O^4 contenus dans le poids D, 23 et 46 les densités ıes, on a

$$a + b = D: \quad \frac{a}{23} + \frac{b}{46} = 1; \quad a = 46 - D; \quad b = 2\,D - 46.$$

de là la valeur de $\frac{a}{D}$, c'est-à-dire la proportion en poids de AzO^2 calculée d'après les den- périmentales. Ceci posé, en supposant l'acide hypoazotique Az^2O^4 parfaitement incolore, ue AzO^2 serait rutilant, on peut calculer la longueur que doit avoir une colonne de ı nitreuses à 26°,7 pour offrir la même coloration qu'une colonne de longueur constante ı à l'unité, mais de température t variable. Cette longueur est donnée par la formule

$$x = \frac{a}{D} + \frac{P}{5{,}1214 + 20{,}26};$$

t la proportion de AzO^2 pour une température t, calculée d'après la densité expérimen- correspondant à cette température;
: le poids de l'unité de volume de l'acide hypoazotique à t^0;
14 est le poids de l'unité de volume de l'acide hypoazotique à + 26°,7;
6 est la proportion pour 100 de AzO^2 à 26°,7.
noyen d'ingénieuses dispositions d'appareils, M. Salet a comparé les résultats du calcul de l'expérience. La concordance est très satisfaisante. La coloration croît rapidement température, atteint un maximum vers 100°, l'accroissement étant balancé par la dimi- de densité; enfin la coloration décroît elle-même indéfiniment. Malgré l'importance érêt de ce travail, on ne peut le considérer comme jugeant définitivement la question, epose sur deux hypothèses qu'il n'est pas possible d'admettre sans restrictions. L'affaiblis- de teinte éprouvé par l'acide hypoazotique, sous l'influence du refroidissement, n'est ı fait exceptionnel : beaucoup de corps, même solides, colorés en jaune ou en jaune deviennent incolores ou presque incolores lorsqu'on abaisse leur température, et d'un ıôté la dilatation normale de l'acide hypoazotique, dans le voisinage du point d'ébulli- 'est guère probable.
ı ferons également quelques réserves au sujet du travail de MM. L. Playfair et Wan- En se fondant sur le fait observé par Regnault, que la vapeur d'eau contenue à la tempé- ordinaire dans l'atmosphère a la même densité qu'à 100°, et après avoir vérifié que les rs d'alcool et d'éther mélangées à l'hydrogène se comportent de même et fournissent une é normale à une température bien inférieure à leur point d'ébullition (20 à 30°), les au- cités ont appliqué cette méthode à l'acide hypoazotique mêlé d'azote. Ils ont trouvé :

Température.	Densité.
97°,5	1,783
24°,5	2,520
11°,3	2,645
4°,2	2,59

La densité théorique pour $AzO^2 = 2$ volumes est 1,589,
— — Az^2O^4 — 3,179.

M. Playfair et Wanklyn en concluent que très probablement l'acide hypoazotique est Az^2O^4

Ce résultat n'a rien de surprenant, puisque nous savons que dans le voisinage du point d'ébullition les vapeurs sont loin d'obéir à la loi de Mariotte.

Le spectre d'une lumière traversant la vapeur nitreuse présente de nombreuses raies et bandes d'absorption qui ont été étudiées par Brewster et sont semblables à celles que donne l'acide azoteux. D'après Kundt, l'acide liquide offre quelques bandes noires diffuses, correspondant à des groupes de raies du gaz rutilant. M. Gernez a étudié les raies d'absorption de solutions étendues d'acide hypoazotique dans la benzine, le chloroforme, etc. On retrouve les mêmes raies que dans l'acide liquide, mais on en distingue un plus grand nombre et elles forment un système qui se rapproche d'autant plus de celui de la vapeur, que le liquide est plus transparent et la source lumineuse plus intense.

Propriétés chimiques. — Quelques-unes de ces propriétés (action de la chaleur, de l'eau, des bases, du bioxyde d'azote) ont déjà été développées plus haut. A une température élevée, le chlore et le brome s'unissent à l'acide hypoazotique : on obtient du chlorure ou du bromure d'azotyle $[AzO^2Cl]AzO^4Cl$, ou $[AzO^2Br]AzO^4Br$ (voyez plus loin). Le cyanogène produit une combinaison très explosive.

L'acide sulfureux anhydre désoxyde l'acide hypoazotique à basse température ; il se forme une combinaison d'acide sulfurique anhydre et d'acide azoteux $S^3Az^2O^9$ (cristaux des chambres de plomb) et un excès d'acide azoteux qui se réunit sous la forme d'un liquide bleu. L'acide hypoazotique liquide réagit sur le potassium, le sodium, le plomb et le mercure en dégageant du bioxyde d'azote et en produisant un azotate sans trace d'azotite :

$$2(AzO^2) + M = AzO^5M + AzO.$$

Avec les oxydes métalliques on obtient des azotates et de l'acide azoteux :

$$4(AzO^2) + M^2O = 2(AzO^5M) + Az^2O^3.$$

Il ne décompose pas les carbonates à la température ordinaire.

En dirigeant de l'acide chlorhydrique gazeux sec sur de l'acide hypoazotique refroidi à — 22°, celui-ci se liquéfie ; en distillant, l'ébullition commence à — 10°, il se dégage un peu de chlore et l'on obtient deux liquides, l'un bouillant à — 5° (acide chlorazoteux de Gay-Lussac, $AzOCl$),

à basse température, et AzO^2 à température élevée. Il existe quelques corps qui, comme l'acide acétique, l'acide hypoazotique, le soufre, n'atteignent une densité constante qu'à partir d'une certaine limite, plus ou moins éloignée de leur point d'ébullition. Quelle que soit la cause à laquelle on doit attribuer ces anomalies, on se demande si la méthode de diffusion dans un gaz étranger, appliquée avec succès à l'eau et à l'éther, peut être transportée sans arrière-pensée à des substances offrant de semblables irrégularités.

l'autre bouillant à + 5°, ayant pour composition AzO^2Cl. Le premier se forme seul par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide hypoazotique à 24° :

$$[AzO^2 + PhCl^5 = AzOCl + Cl + PhCl^3O],$$
$$AzO^4 + PhCl^5 = AzO^2Cl + Cl + PhCl^3O^2$$

(Muller, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CXXIII, p. 1).

L'acide hypoazotique liquide s'unit à l'acide sulfurique fumant et donne des cristaux de formule $[SO^3H^2O + SO^2Az^2O^4]$, $SO^3HO + SO^3AzO^4$.

Analyse. — La composition de l'acide hyponitrique a été déterminée en faisant passer la vapeur d'un poids connu de ce corps à travers une colonne de cuivre chauffée au rouge sombre et en recueillant l'azote dans une cloche graduée. Il faut avoir soin de remplacer, au début de l'expérience, l'air atmosphérique contenu dans les tubes par un gaz facilement absorbable, l'acide carbonique. A la fin, on chasse dans l'éprouvette l'azote resté dans les tubes, par un courant d'acide carbonique. L'acide carbonique est éliminé par de la potasse caustique.

Le tube rempli de tournure de cuivre, long de 70 à 80 centimètres et d'un diamètre intérieur de 1 à 1,5 centimètre, en verre peu fusible et entouré de clinquant, repose sur une grille à analyses organiques; il porte à l'une de ses extrémités un tube abducteur à gaz se rendant sur une cuve à mercure; l'autre extrémité est étirée de façon à présenter un renflement séparé par une partie étranglée, de manière à pouvoir fixer solidement un petit tube en caoutchouc auquel on adapte d'abord l'extrémité d'un appareil générateur d'acide carbonique. Lorsque tout l'air est expulsé, on y fixe l'une des pointes d'un petit tube en U contenant l'acide hypoazotique et fermé à ses deux extrémités; cette pointe s'engage dans le gros tube, de façon qu'on puisse facilement la casser en la portant à faux. La distillation des vapeurs nitreuses s'effectue à une douce température; une fois qu'elle est terminée, on fixe le tube adducteur de l'appareil à acide carbonique à l'autre extrémité du tube en U que l'on brise à son tour, et l'on balaye le contenu par le courant d'acide carbonique. On a ainsi trouvé pour 14 parties en poids d'azote 2 fois 16 parties d'oxygène. La formule $[AzO^2]$ ou AzO^4 est donc la plus simple de celles que l'on puisse admettre. C'est sous cette forme que l'acide hypoazotique entre dans les composés nitrés, en se substituant à 1 atome d'hydrogène des matières organiques : $CH^3(AzO^2)$, nitrométhane; $C^2H^5(AzO^2)$, nitroéthane; $C^6H^5(AzO^2)$, nitrobenzine. C'est également sous cette forme qu'il répond à 2 volumes de vapeur, une fois que la densité gazeuse est devenue indépendante de la température (à 150°). La question de savoir si l'acide solide et incolore est constitué par l'union de $2(AzO^2)$ n'est pas encore résolue d'une façon complète.

Quant à la constitution de l'acide hyponazotique, nous n'en dirons rien; on est maître de construire plusieurs formules de constitution, en se fondant sur les réactions variées de ce corps. En général on peut dire qu'il a une grande tendance à se dédoubler en acide azotique et en un réactif moins oxygéné, qui est tantôt le bioxyde d'azote, tantôt l'acide azoteux.

Acide nitrique ou azotique, $[Az^2O^3]$ AzO^5.

L'acide nitrique aqueux est connu depuis fort longtemps. En 1225 Raymond Lulle l'obtint par la distillation sèche d'un mélange d'argile et de salpêtre.

Il a été isolé à l'état anhydre; on l'obtient sous cet état en partant soit d'un nitrate, soit de l'acide nitrique hydraté. M. Deville indiqua le premier une méthode pour la préparation de ce corps. Le chlore sec réagit à une douce chaleur sur le nitrate d'argent; il se forme du chlorure d'argent, de l'oxygène libre et de l'acide azotique anhydre :

$$2\,(AzO^5Ag) + Cl^2 = 2\,ClAg + Az^2O^5 + O],$$
$$AzO^5AgO + Cl = ClAg + AzO^5 + O.$$

L'expérience se fait dans un appareil entièrement en verre, dont les diverses pièces sont rodées l'une sur l'autre et reliées hermétiquement sans intermédiaire de bouchons et de matières organiques qui détruiraient l'acide nitrique. Le chlore sec, contenu dans un grand flacon en verre, est déplacé peu à peu par de l'acide sulfurique concentré; il se rend dans une cornue légèrement chauffée (vers 50°) où se trouve le nitrate d'argent préalablement fondu et pulvérisé; enfin la cornue communique avec un récipient ou tube en U bien refroidi par un mélange de glace et de sel, dans lequel viennent se condenser les vapeurs nitriques, sous la forme de cristaux, tandis que l'oxygène se dégage.

Le procédé est d'un maniement délicat et exige un dispositif coûteux; peu de personnes avaient eu l'occasion de voir l'acide anhydre.

M. R. Weber (*Ann. de Pogg.*, CXLVII, p. 113) a indiqué récemment une réaction fondée sur la déshydratation de l'acide azotique fumant par l'acide phosphorique anhydre, qui permet de réaliser plus facilement cette préparation. La manière d'opérer de l'auteur a été avantageusement modifiée et simplifiée par M. Berthelot. Grâce à ses indications (*Bulletin de la Soc. chim.*, t. XXI, p. 53), on peut obtenir en moins d'une demi-heure des quantités notables d'acide azotique anhydre (60 à 70 pour 100 du rendement théorique). On refroidit l'acide fumant le plus concentré possible avec un mélange de glace et de sel et on y incorpore l'acide phosphorique anhydre et pulvérulent par petites *portions* à la fois, en remuant avec une baguette ou mieux avec une

tule en porcelaine et en attendant, après chaque addition, que la chaleur dégagée ait été absorbée par le mélange réfrigérant. La température de la masse intérieure ne doit jamais dépasser 0°. Pour éviter autant que possible l'influence de l'air humide, on emploie un vase à précipités à bords rodés, que l'on couvre avec une plaque en verre également usée à l'émeri. Lorsque la masse acquiert la consistance d'une gelée épaisse, ce qui a lieu après l'addition d'un peu plus de 1 partie d'acide phosphorique pour 1 partie d'acide nitrique, on l'introduit *rapidement* dans une cornue tubulée, au moyen d'un entonnoir à douille courte et large, coupée en biseau, en s'aidant d'une spatule et d'une baguette. C'est là le point le plus désagréable et le plus délicat de l'expérience. Il ne reste plus qu'à distiller très lentement, en évitant que la matière ne déborde. Les vapeurs nitriques sont condensées dans des flacons bouchés à l'émeri, dans lesquels pénètre à frottement doux le col de la cornue et que l'on refroidit avec de la glace. A la fin de l'opération, on voit apparaître une petite quantité d'un liquide étranger, signalé par Weber (acide azoto-azotique). L'acide azotique se dépose sous la forme de gros prismes du système rhomboïdal droit, brillants et incolores.

Odet et Vignon ont obtenu l'acide azotique anhydre par l'action du chlorure d'azotyle sur les azotates métalliques :

$$[Az\Theta^2Cl + Az\Theta^3M = ClM + Az^2\Theta^5].$$

L'acide sulfurique ne peut servir comme agent déshydratant, car s'il est monohydraté il reste sans action ; s'il contient de l'acide anhydre, celui-ci déshydrate il est vrai l'acide azotique, mais le corps perd aussitôt de l'oxygène et forme avec l'acide sulfurique une combinaison cristalline, que la chaleur décompose.

L'acide azotique anhydre est très avide d'eau ; il répand à l'air d'épaisses fumées blanches.

D'après les déterminations calorimétriques de M. Berthelot, la quantité de chaleur dégagée au moment de la formation de l'hydrate est faible et égale à 2320 calories pour $Az^2\Theta^5 . H^2\Theta$, résultat qui s'explique par l'effet thermique contraire dû à la liquéfaction de l'acide anhydre. Conformément à ces données, on constate que l'acide solide n'agit pas très violemment sur l'eau. L'humidité de l'air est attirée assez lentement pour permettre à une grande partie du produit de se volatiliser avant l'hydratation.

Avec l'acide anhydre fondu on a, au contraire,

$$Az^2\Theta^5 + H^2\Theta = 10\,600 \text{ calories.}$$

Il fond vers 30° et bout vers 47° en commençant à se décomposer. Il

émet des vapeurs à la température ordinaire. La densité des cristaux est comprise entre 1,64 et 1,636. Déjà à la température ordinaire il se détruit peu à peu en donnant de l'oxygène et de l'acide hypoazotique; aussi ne peut-on le conserver longtemps; la lumière ainsi que la chaleur favorisent notablement l'altération. A 80° elle se produit rapidement. Cependant l'acide azotique anhydre n'est pas explosif, car il est formé avec dégagement de chaleur à partir des produits normaux de sa décomposition, oxygène et acide hypoazotique.

Les métalloïdes facilement oxydables, tels que le soufre, le phosphore agissent énergiquement sur lui et s'enflamment. A froid, le charbon ne produit aucun effet; mais s'il présente préalablement un point en ignition, il continue à brûler dans la vapeur azotique avec le même éclat que dans l'oxygène. L'arsenic réagit vivement. Le potassium et le sodium prennent feu; le zinc et le cadmium réduisent plus ou moins énergiquement l'acide azotique anhydre, mais la réaction s'arrête par suite de la formation d'une croûte solide préservatrice; le mercure est également attaqué. Au contraire, l'aluminium, le fer, le nickel, le cuivre, le plomb, l'étain sont passifs; il en est de même de l'argent et du palladium, du thallium et du magnésium. La plupart des matières organiques sont énergiquement oxydées par ce corps (R. Weber, *loc. cit.*).

Pour déterminer la composition de l'acide anhydre, on cherche 1° la quantité de baryte nécessaire pour saturer un poids connu de ce corps préalablement dissous dans l'eau; 2° la dose de sulfate ferreux oxydé par un poids connu d'acide anhydre dissous, en présence de l'acide sulfurique et à l'abri de l'air.

Acide azotique monohydraté, [$Az^2\theta^5H^2\theta$ ou $Az\theta^3H$] AzO^5HO. — On l'obtient soit par l'union directe de l'acide anhydre avec l'eau, soit par double décomposition en partant d'un azotate sur lequel on fait réagir de l'acide sulfurique concentré. Le dernier procédé est seul employé; on fait usage soit d'azotate de potasse, soit d'azotate de soude. La réaction exige 1 molécule ou 2 équivalents d'acide sulfurique monohydraté pour 1 molécule ou 1 équivalent d'azotate :

$$[S\theta^4H^2 \text{ ou } S\theta^3H^2\theta + Az\theta^3M = S\theta^4HM \text{ ou } S\theta^3MH\theta + Az\theta^3H \text{ ou } 1/2\,(Az^2\theta^5H^2\theta)],$$

$$2\,SO^3HO + AzO^5MO = 2\,SO^3.MOHO + AzO^5HO.$$

Le bisulfate alcalin qui prend naissance tout d'abord ne peut, en effet, décomposer une nouvelle portion d'azotate qu'à une température à laquelle l'acide azotique se résout en eau, oxygène et acide hypoazotique.

Dans une cornue en verre non tubulée, d'une capacité convenable, on introduit d'abord 101 parties d'azotate de potasse ou 85 parties d'azotate

de soude grossièrement pulvérisés et secs, puis, au moyen d'un entonnoir à longue douille, on verse 98 à 100 parties d'acide sulfurique monohydraté (fig. 112).

Fig 112. — Préparation de l'acide azotique.

Le col de la cornue s'engage dans celui d'un ballon au centre duquel il doit pénétrer. On chauffe la panse, avec précaution d'abord, puis à la fin plus fortement, jusqu'à fusion du bisulfate, soit au bain de sable, soit à feu nu; l'acide monohydraté mis en liberté distille facilement et se condense dans le ballon, qu'on a soin de refroidir en l'inondant extérieurement d'eau d'une façon continue.

La distillation de l'acide monohydraté est accompagnée d'une production de vapeurs nitreuses au début et à la fin de l'opération, tandis qu'au milieu elle s'effectue sans coloration. L'apparition de l'acide hypoazotique s'explique par la décomposition partielle de l'acide azotique : celui-ci se trouve au commencement en présence d'un excès d'acide sulfurique tendant à le déshydrater[1] et à diminuer sa stabilité; à la fin on est obligé d'atteindre une température plus élevée pour expulser les dernières traces d'acide et pour fondre le bisulfate, ce qui détermine un nouveau dédoublement en eau, oxygène et acide hypoazotique. Par suite de ces décompositions partielles, l'acide azotique obtenu n'est pas tout à fait monohydraté et contient un excès d'eau par rapport à la formule $[Az\theta^2H]\ Az\theta^5HO$; on l'élimine en partie en redistillant le produit avec son volume d'acide sulfurique et en ne poussant pas la température du liquide au-dessus de 150°. Le produit est toujours coloré en jaune par de l'acide hypoazotique. Il ne renfermera rien d'autre ou tout au plus

1. Cette première altération ne peut être bien profonde, car Pelouze et Weber ont montré que l'acide azotique fumant distillé avec 4 fois son poids d'acide sulfurique concentré n'éprouve pas de décomposition très marquée.

de légères traces d'acide sulfurique séparable par une nouvelle rectification ménagée, si l'on a employé du salpêtre pur. Si au contraire l'azotate renferme des chlorures et des composés iodés, l'acide azotique est souillé par du chlore ou par de l'iode. On arrive à peu près à l'en débarrasser, en mettant à part les premières portions distillées où ces corps s'accumulent. Les vapeurs nitreuses peuvent être expulsées par un courant d'air sec traversant le liquide légèrement chauffé. Dans la préparation en petit de l'acide azotique monohydraté, il est avantageux de faire usage de nitrate de potasse; ce sel s'obtient plus facilement pur que le nitrate de soude du Chili et la masse ne mousse ni ne déborde pas aussi aisément à la fin de l'opération.

Dans la fabrication industrielle, il y a au contraire un double avantage à substituer le sel de soude au sel de potasse; il est d'un prix moins élevé et fournit plus d'acide azotique à poids égal. Ce n'est du reste qu'exceptionnellement que l'on cherche à obtenir en grand l'acide monohydraté ou fumant. Le produit qui se vend dans le commerce sous le nom d'acide nitrique ne répand que peu ou point de fumées à l'air et

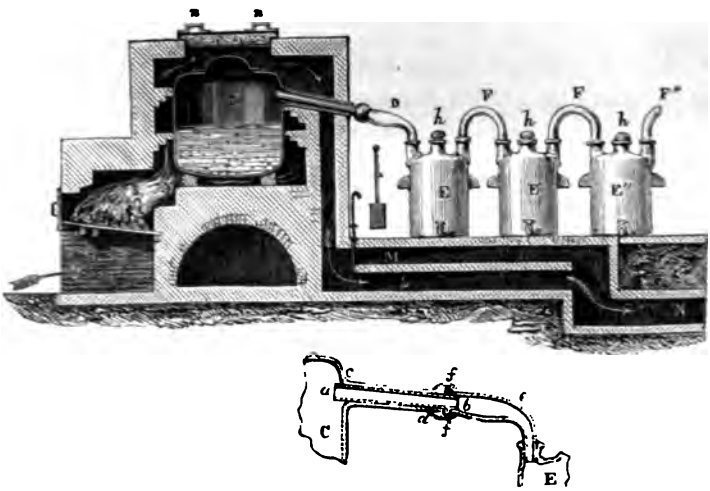


Fig. 113 et 114. — Appareil pour préparer en grand l'acide azotique.

contient une proportion d'eau au moins quadruple. En grand les vases en verre sont remplacés par des vases en fonte, ce métal n'étant pas sensiblement attaqué par l'acide nitrique concentré et par ses vapeurs. On emploie des cylindres horizontaux disposés par paires dans un four, comme dans la préparation de l'acide chlorhydrique, et communiquant avec 6 à 8 bombonnes à condensation (t. II, p. 24, fig. 4). Un trou pratiqué à la partie inférieure de l'obturateur antérieur et fermé par un bouchon conique mobile permet de faire écouler le bisulfate fondu. On fait aussi usage de l'appareil des figures 113 et 114.

C, chaudière en fonte de 1m,33 de diamètre et de 1 mètre de profondeur, que l'on charge avec 250 kilogrammes d'azotate de soude et 0 kilogrammes d'acide sulfurique à 60° ou son équivalent à 66°; m, couvercle en fonte garni de cendres, fermant le four de chauffage desservant plusieurs appareils; E, E', E'', etc., vases en grès condenseurs de 200 à 250 litres de capacité, communiquant avec la chaudière par l'allonge D et les tubes F et munis de tubulures à bouchons *h*; M, N, cheminée traînante à double conduit.

La figure 115 représente l'appareil condensateur perfectionné de

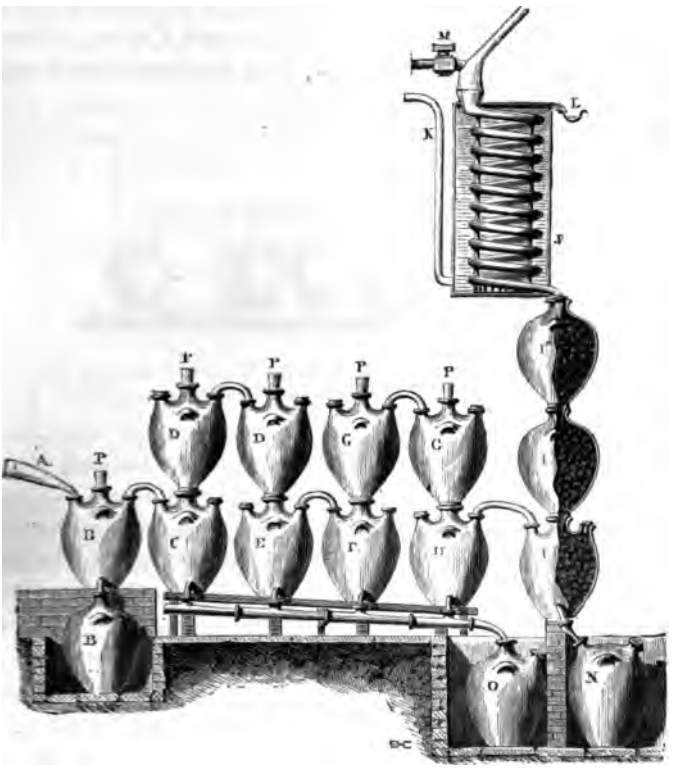


Fig. 115 — Appareil Devers et Plisson, condensateur de l'acide azotique.

MM. Devers et Plisson. Les vapeurs acides formées dans le générateur arrivent par l'allonge A et circulent dans une série de touries B, C, D, E, F, G, H, superposées et communiquant deux à deux. Les liquides condensés s'écoulent d'eux-mêmes dans la bombonne O; enfin les vapeurs nitreuses sont absorbées en passant à travers les trois touries superposées I, remplies de ponce mouillée et par le serpentin condensateur disposé au-dessus (Payen. *Précis de Chimie industrielle*).

Les figures 116 et 117 donnent les détails de chaque tourie et de l'entonnoir à fermeture hydraulique P, *a*, *b*.

Fig. 116 et 117. — Tourie et entonnoir de l'appareil Devers et Plisson.

Les acides obtenus sont blanchis et débarrassés d'acide hypoazotique par un chauffage au bain-marie à 80°, dans des bombonnes (fig. 118).

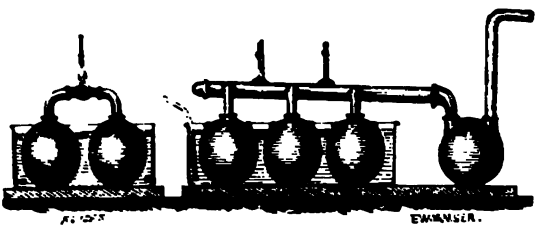


Fig. 118. — Appareil pour blanchir l'acide azotique.

Une rectification sur quelques centièmes de nitrate de plomb permet de séparer la majeure partie du chlore et de l'acide sulfurique.

Dans les laboratoires on consomme d'assez grandes quantités d'acide nitrique pur, surtout dans les opérations analytiques. Pour le préparer on rectifie le produit du commerce. Le premier quart qui contient la plus forte proportion du chlore et de l'iode est mis à part ; on ajoute au liquide restant assez de nitrate d'argent et de nitrate de baryte pour précipiter le chlore et l'acide sulfurique non éliminés et l'on distille après décantation, dans un appareil en verre semblable à celui qui sert à la préparation de l'acide azotique par le salpêtre. Un acide pur ne doit troubler ni par le nitrate d'argent ni par le nitrate de baryte, après avoir été étendu d'eau, et ne laisser aucun résidu après évaporation. Pour éviter qu'il ne prenne une couleur jaune, due à la présence de vapeurs nitreuses, il convient de le conserver à l'abri de la lumière. L'addition de bichromate de potasse avant la distillation permet d'éliminer toute trace d'acide nitreux et empêche sa formation sous l'influence de la chaleur.

Propriétés. — Nous avons déjà dit que le monohydrate d'acide azotique prend naissance avec un dégagement de chaleur qui est égal à

00 calories si l'acide anhydre est solide et à 10 600 calories s'il est mpté liquide, pour $Az^2O^5H^2O$.

D'un autre côté, AzO^3H pur ou 1/2 ($Az^2O^5H^2O$) se dissout dans un ès d'eau pour former ($AzO^3H + Aq$) en dégageant environ 7180 caies.

Nous avons à examiner la question de l'existence d'hydrates multiples. Weber (*loc. cit.*) a obtenu une combinaison à équivalents égaux d'acide hydre et de monohydrate [2 (AzO^3H) + Az^2O^5] 2 (AzO^5) HO ou hémirate par l'union directe des deux corps. L'acide anhydre est fondu me douce chaleur ; on y ajoute goutte à goutte de l'acide monohydraté r, tant qu'il reste de l'acide anhydre nageant à la surface de la comaison liquide des deux corps; on refroidit alors avec un mélange rigérant et l'on sépare la partie restée liquide des cristaux d'hémihyte qui se forment. Ce composé est liquide à la température ordinaire, e solidifie et cristallise à — 5°, et ne peut être distillé sans décomition. Sa densité à + 18° est égale à 1,642 et par conséquent supéure à celle de l'acide anhydre et de ses autres hydrates. Sa producn est accompagnée d'un dégagement de chaleur. Quant au reste de propriétés, elles sont intermédiaires entre celles de l'acide anhydre elles du monohydrate.

e monohydrate est liquide et incolore à la température ordinaire ; sa sité à 15° est de 1,52. Il se solidifie à — 40° et émet des vapeurs nches à la température ordinaire, en présence de l'air humide. Son nt d'ébullition est de + 86°. Sa densité de vapeur prise par diffusion s l'air, par la méthode de MM. Playfair et Wanklyn, a été trouvée le à 2,258 à 68°,5 ; la densité théorique pour $AzO^3H = 2$ volumes 2,177.

l est très corrosif, détruit les matières organiques et la peau, en coant d'abord l'épiderme en jaune, couleur qui passe à l'orangé sous fluence des alcalis.

Lorsqu'on distille plusieurs fois l'acide monohydraté, il s'en décompose haque fois une petite quantité en oxygène, acide hypoazotique et en n qui s'unit au reste de l'acide ; le point d'ébullition s'élève proessivement et finit par atteindre une limite voisine de 123° ; la densité minue de 1,53 jusqu'à 1,42. A ce moment, l'acide n'éprouve plus altération sensible dans ses propriétés et distille sans décomposition une température constante (123°) ; il contient alors une proportion l'eau environ 4 fois plus forte que celle du monohydrate. L'affaiblissement progressif de ce dernier, dans ces conditions, peut être attribué en partie au départ d'un hydrate plus pauvre en eau. On atteint la même limite avec un acide plus étendu et d'une densité moindre. Dans ce cas, la température d'ébullition s'élève aussi peu à peu jusqu'à 123°, point

à partir duquel elle reste fixe ; la densité des produits distillés augmente jusqu'à 1.42.

L'acide bouillant vers 123° représente donc une limite à laquelle on arrive par deux chemins inverses et nous nous trouvons en face de faits analogues à ceux observés pour les hydracides. Dalton, qui le premier a étudié ces transformations, a admis l'existence d'un hydrate stable de formule $[Az^2O^5H^2O + 3H^2O]\ AzO^5HO + 3HO$.

Il est à remarquer cependant que les points d'ébullition constants auxquels on arrive ne se confondent pas entièrement. Les nombres publiés par divers observateurs varient de 121° à 128° ; il en est de même pour les densités qui ont été trouvées variant de 1,405 à 1,424. De plus, la composition centésimale des produits limites ne répond pas exactement à une formule atomique ou équivalente. On trouve généralement 68 pour 100 de monohydrate ; le composé $[AzO^3H + 1,5H^2O]\ AzO^5HO + 3HO$ exige 70 pour 100 et la formule $[AzO^3H + 2H^2O]\ AzO^5HO + 4HO$ en réclame 63,6 pour 100.

Les expériences de Roscoe (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXVI, p. 203) expliquent ces divergences et tendent à écarter l'existence de l'acide quadrihydraté. Il résulte, en effet, des travaux de Roscoe que les choses se passent comme l'indique Dalton lorsqu'on distille à la pression normale ; mais, en modifiant les conditions de la pression sous laquelle s'opère la distillation, le rapport entre l'eau et le monohydrate contenus dans le produit limite et à point d'ébullition constant change progressivement. D'après cela, le point d'ébullition deviendrait constant non parce qu'il ne reste plus qu'un hydrate défini, mais parce qu'à la pression à laquelle on opère l'eau et l'acide monohydraté distillent ensemble, dans les proportions où ils se trouvent dans le liquide bouillant.

Les écarts sont, il est vrai, relativement faibles pour des variations de pressions assez notables.

Ainsi pour une pression de 75 millimètres la teneur en monohydrate pour 100 du résidu à point d'ébullition fixe était de 66,7 et pour une pression de 1220 millimètres elle était de 68,6.

Des phénomènes analogues s'observent lorsqu'on dirige un courant d'air sec à travers de l'acide nitrique plus ou moins concentré ; pour une température donnée on arrive à une limite identique ; la composition ne change plus, mais les écarts sont aussi relativement faibles. On a trouvé dans le résidu limite :

64,0 p. 100	d'acide	monohydraté	à	13°
64,5	—	—	à	60°
66,1	—	—	à	100°

Ces résultats intéressants n'excluent donc pas avec certitude l'existence d'un hydrate à 4 équivalents d'eau : ils prouvent seulement que celui-ci

à se dissocier partiellement, sous l'influence d'une diminution ression, ou retient un léger excès d'eau à des températures peu es.

l'exception de l'action sur quelques métaux, tels que le fer, qui ne pas attaqués par l'acide concentré et se dissolvent au contraire rapi- ent dans un acide plus étendu, on peut dire que les propriétés chi- ies de l'acide aqueux sont d'autant plus énergiques et se mani- nt d'autant plus activement qu'il contient moins d'eau.

ı chaleur, même au-dessous du rouge, et la lumière le décomposent au, oxygène et acide hypoazotique.

'après M. Bourgoin, l'électrolyse d'une solution d'acide azotique e toujours sur le composé défini connu sous le nom d'acide quadri- até. $Az^2O^5 4H^2O$ se décompose en $Az^2O^5 + O^4$ qui se rendent au positif et en 8H qui va au pôle négatif. L'oxygène se dégage d'une ière continue et l'acide azotique anhydre s'unissant à de l'eau régé- de l'acide hydraté qui se concentre dans le compartiment positif. drogène mis en liberté apparaît tantôt sous cette forme au pôle tif, tantôt il agit comme réducteur en tout ou en partie et se trouve placé par de l'acide azoteux, par du bioxyde d'azote, par de l'azote ar de l'ammoniaque. Une dissolution très étendue d'acide quadri- até ne fournit que de l'hydrogène. Avec $Az^2O^5 4H^2O + 38H^2O$ on nt d'abord de l'hydrogène et ensuite de l'azote ; la proportion de ernier croît progressivement, atteint un maximum et diminue de eau. Avec $Az^2O^5 4H^2O + 15H^2O$ on ne voit apparaître au début ne trace de gaz au pôle négatif ; il s'y forme de l'acide azoteux ; puis cueille de l'hydrogène, qui est ensuite remplacé par une proportion sante de bioxyde d'azote ; enfin celui-ci diminue à son tour et dispa- Le liquide renferme beaucoup d'ammoniaque et d'acide azoteux. ı avec $Az^2O^5 4H^2O$ pur le dégagement gazeux au pôle négatif, nul ébut, devient bientôt très rapide et l'on recueille du bioxyde d'azote à la fin l'hydrogène apparaît à son tour et finit par dominer. Ces sont intéressants, puisqu'ils jettent quelque lumière sur l'action ré- rice qu'exerce l'hydrogène naissant sur l'acide azotique à divers és de concentration.

acide azotique se comporte en général comme un oxydant énergique ıbit dans ce cas des réductions plus ou moins avancées qui s'arrêtent ois à la formation d'acide hypoazotique et peuvent aller jusqu'à la e en liberté de l'azote. Beaucoup de métalloïdes et la plupart des aux sont attaqués par lui ; leurs combinaisons oxygénées inférieures t ramenées à un degré supérieur. C'est ainsi que le soufre fournit de ide sulfurique, l'acide sulfureux également, le phosphore et l'arse- ainsi que les acides hypophosphoreux, phosphoreux et arsénieux

passent à l'état d'acides phosphorique et arsénique. Le sélénium, le tellure, l'iode sont acidifiés.

Avec les métaux on observe plusieurs cas :

1° L'oxyde métallique formé est basique et s'unit à une partie de l'acide azotique non décomposé. Exemples : cuivre, mercure, bismuth, argent, cadmium.

2° L'oxyde résultant de l'attaque du métal a des tendances acides et ne forme pas de combinaison avec l'acide azotique ; il reste alors comme résidu insoluble sous la forme d'une poudre. Exemples : étain, antimoine.

3° Le métal est complètement inoxydable par l'acide nitrique ; l'action est nulle. Or, platine, palladium, iridium, etc.

4° Le métal n'est pas attaqué par l'acide nitrique fumant et acquiert par son immersion dans ce liquide une véritable immunité passagère vis-à-vis de l'acide étendu qui le dissolvait auparavant ; il devient *passif*. Fer.

5° Certains métaux, tels que le zinc, l'étain, etc., se dissolvent sans dégagement de gaz dans l'acide nitrique très dilué, avec production d'azotate d'ammoniaque. Dans ce cas, le métal décompose l'eau comme il le ferait en présence d'un autre acide et l'hydrogène naissant réduit l'acide azotique. L'antimoine, l'arsenic et le phosphore se comportent de même.

Tous les composés formés d'éléments attaquables par l'acide nitrique le sont également ; les produits obtenus seront les mêmes que si les éléments étaient simplement mélangés. C'est ainsi que les sulfures donnent généralement ou un azotate ou un oxyde acide et un mélange d'acide sulfurique et de soufre libre. Il y a cependant quelques exceptions : le sulfure de mercure, par exemple, résiste à l'action de l'acide nitrique.

Beaucoup de matières organiques sont oxydées par l'acide nitrique, un certain nombre mises en présence d'un acide concentré, à une température peu élevée, donnent des produits de substitution nitrée :

$$[C^m H^n O^p + (Az O^3 H)^q = C^m H^{n-q} (Az O^2)^q O^p + q H^2 O],$$
$$C^m H^n O^p + q (Az O^5 HO) = C^m H^{n-q} (Az O^4)^q O^p + 2q HO.$$

A une température élevée l'hydrogène fournit de l'eau et de l'azote ; sous l'influence du platine spongieux ou à l'état naissant, la réduction donne lieu à la formation d'ammoniaque. D'après M. Terreil, l'hydrogène naissant et l'hydrogène sulfuré commencent par transformer l'acide azotique en acide azoteux ou les azotates en azotites ; la conversion en ammoniaque ne se ferait qu'après et avec une extrême lenteur ; aussi peut-on utiliser la formation de l'acide azoteux dans ces conditions

:celer la présence de l'acide azotique, comme l'avait déjà proposé
ɔein. MM. Lossen et Fremy ont de plus montré que dans la
on de l'acide azotique par l'hydrogène naissant produit par l'ac-
ı l'étain sur l'acide chlorydrique il se forme de l'hydroxylamine.
rolyse en fournit aussi.
bioxyde d'azote réduit l'acide nitrique; les deux corps se con-
ent mutuellement en acide hyponitrique :

$$Az^2O^5H^2O + AzO = 3AzO^2 + H^2O.$$

ıs, comme l'acide hypoazotique ne peut exister en présence d'une
ne quantité d'eau sans se dédoubler en acides azotique et azoteux,
ce dernier communique à ses solutions une couleur bleue, il en
e qu'en dirigeant du bioxyde d'azote dans une série de flacons de
contenant des acides nitriques à divers degrés de concentration,
it se former des colorations variant avec l'état de dilution. Avec
ide fumant, le liquide devient brun par suite de la dissolution de
e hypoazotique; avec des acides d'une densité égale à 1,3 ou 1,4,
nte verte plus ou moins foncée indique la présence de l'acide
x.
ide chlorhydrique réagit sur l'acide nitrique en dégageant du
et des produits volatils qui seront étudiés plus loin (voyez *Eau*
, page 358).
s signalerons avec plus de détails, à l'occasion de chaque corps,
rticularités que présente son action sur l'acide nitrique.
nalyse. — Un poids connu d'acide est étendu d'eau et neutralisé
une solution titrée de baryte, le liquide est évaporé à sec et le ré-
de nitrate de baryte, séché avec précaution, est pesé; on trouve
i la capacité de saturation et la quantité d'eau combinée à l'acide
ydre.
'un autre côté, on part d'un poids déterminé de nitrate de plomb pur
ristallisé. La calcination dans une nacelle tarée laisse pour résidu de
yde de plomb; en s'arrangeant de façon à faire passer les vapeurs
ilantes et l'oxygène résultant de la décomposition de l'acide nitrique
avers une colonne de cuivre chauffée au rouge, et en employant les
cautions pour éliminer l'air indiquées à l'occasion de l'acide hypoazo-
e, on obtient l'azote, dont on mesure le volume. On a ainsi tous les
ments pour établir la composition de l'acide nitrique anhydre et d'un
de hydraté.
On reconnaît l'acide nitrique libre :
1° A son action décolorante sur l'indigo; avant d'envisager le résultat
ume étant négatif, il convient d'évaporer presque jusqu'à siccité la

liqueur colorée avec du sulfate d'indigo; la réaction ne se produit, en effet, qu'à un certain degré de concentration;

2° A son action sur le cuivre ou sur le mercure; ces métaux sont attaqués avec dégagement de bioxyde d'azote qui devient rutilant à l'air;

3° A son action sur le sulfate ferreux, qu'il attaque en donnant d'abord une solution brun foncé. En présence d'un excès d'acide sulfurique concentré, le sulfate ferreux prend une teinte rose;

4° Par la coloration jaune qu'il communique à la laine ou aux plumes. Si l'acide est étendu, on y immerge quelques brins de laine que l'on sèche à une température de 100°. La teinte jaune passe à l'orangé sous l'influence de l'ammoniaque caustique;

5° Dans la recherche de très petites quantités d'acide azotique dissous, il est convenable de fixer d'abord l'acide sur un alcali et d'évaporer le liquide à sec. Le résidu est traité par quelques gouttes d'acide sulfurique, puis on ajoute une parcelle de brucine qui prend une coloration rouge sous l'influence des moindres traces d'acide azotique; avec le dérivé sulfurique du phénol, il se développe une teinte rouge-brun passant au jaune sous l'influence de l'ammoniaque (Sprengel).

Un grand nombre de ces réactions appartiennent également à l'acide azoteux; il est donc nécessaire de s'assurer avant tout si le liquide acide ou acidifié ne colore pas en bleu l'empois d'amidon ioduré. Quand il en est ainsi, on peut utiliser comme moyen analytique la sensibilité de réaction de l'acide azoteux; on produit celui-ci aux dépens de l'acide azotique par l'agitation avec de l'amalgame de zinc et en acidulant ensuite (Schœnbein, Terreil).

L'acide azotique colore la flamme de l'hydrogène en vert bronzé avec bords orangés.

Les méthodes servant au dosage de l'acide nitrique sont nombreuses; nous n'en indiquerons ici qu'une seule, celle de Pelouze, en renvoyant pour les autres au chapitre traitant des azotates.

L'acide azotique chauffé en solution aqueuse à l'abri de l'air, en présence du protochlorure de fer et d'un excès d'acide chlorhydrique, transforme le sel ferreux en sel ferrique (sesquichlorure) et dégage du bioxyde d'azote. La réaction est très régulière. On a

$$[6\,(FeCl^2) + Az^2O^5Aq + 6\,ClH = 3\,(Fe^2Cl^6) + 2\,(Az\,\theta) + 3\,H^2\theta + Aq],$$
$$6\,FeCl + AzO^5Aq + 3\,ClH = 3\,(Fe^2Cl^3) + AzO^2 + 3\,HO + Aq.$$

Par conséquent, avec 1 molécule d'acide azotique on transforme en sesquichlorure 3 fois 56 de fer.

A la solution d'un poids connu de produit on ajoute une quantité déterminée de fer préalablement dissous dans un excès d'acide chlo-

trique ; le fer doit être employé en proportion suffisante pour qu'à la fin de l'expérience il en reste sous forme de protochlorure ; on fait bouillir quelque temps et, lorsque la réaction est terminée, on dose le fer non oxydé au moyen d'une solution titrée d'hypermanganate de potasse, qui est réduite par le sel ferreux acide.

Les usages de l'acide nitrique sont trop variés pour pouvoir être énumérés ici ; nous les retrouverons chacun en son lieu. Citons seulement en passant la fabrication de l'acide sulfurique, la dissolution et le décapage des métaux, la fabrication de la nitrobenzine et de l'aniline, la gravure sur cuivre.

Oxyammoniaque ou hydroxylamine, $[AzH^3\Theta]\ AzH^3O^2$.

L'histoire de ce corps pourrait aussi bien être placée à côté de celle de l'ammoniaque ; il n'en diffère que par de l'oxygène en plus et il partage ses propriétés basiques et sa faculté de former des sels avec les hydracides et avec les oxacides hydratés. Il ne possède pas de place définitive dans la classification et paraît appartenir à un type spécial.

On a envisagé l'oxyammoniaque comme de l'ammoniaque dont 1 atome d'hydrogène serait remplacé par le résidu monatomique ou monovalent de l'eau privée d'un atome d'hydrogène,

$$H^2\Theta - H = H\Theta,$$

résidu auquel on donne le nom d'*hydroxyle*, d'où vient celui d'hydroxylamine [1].

La plupart des réactions et des conditions de formation de ce corps, ainsi que les données thermiques établies par M. Berthelot, sont contraires à cette manière de voir et ne permettent pas de lui assigner la formule rationnelle $AzH^2(H\Theta)$; nous conserverons donc le premier nom donné par Lossen, à qui l'on doit la découverte de ce produit intéressant (*Zeitschrift für Chemie*, (2), t. I, p. 551, novembre 1865, et t. IX, p. 399).

L'oxyammoniaque se forme : 1° par la réduction au moyen de l'hydrogène naissant des nitrates alcalins et des éthers nitriques (nitrate d'éthyle) ; 2° par l'union de l'hydrogène naissant au bioxyde d'azote libre, $Az\Theta + H^3 = AzH^3\Theta$. La seconde réaction explique le mécanisme de la première ; l'acide nitrique des nitrates est d'abord ramené par le réducteur à l'état de bioxyde d'azote qui s'unit à l'hydrogène naissant et donne

1. L'hydroxyle n'a jamais été isolé, et ne le sera probablement jamais ; mais beaucoup de fonctions de la chimie peuvent s'interpréter facilement, en admettant que ce résidu monovalent est échangé par voie de double décomposition contre des éléments ou d'autres groupements monovalents.

l'oxyammoniaque. Cette base a été trouvée par Lossen parmi les produits de la réduction du nitrate d'éthyle ou éther nitrique, réduction opérée au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique. Il est probable que l'éther nitrique se dédouble d'abord, en s'hydratant, en acide azotique et en alcool; ce dernier corps se retrouve, en effet, à la fin de l'expérience :

$$[Az\Theta^2C^2H^5 + H^2\Theta = Az\Theta^2H + C^2H^6\Theta],$$
$$\underset{\text{Éther nitrique.}}{AzO^5C^4H^5O} + H^2O^2 = AzO^5HO + \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2}.$$

Cependant il existe des différences marquées entre la réduction de l'éther nitrique et celle de l'acide nitrique. Dans le second cas, pourvu qu'il y ait excès d'étain, on obtient toujours du sel de protoxyde d'étain, tandis que par la réduction de l'éther nitrique il se forme de préférence du sel stannique.

On emploie : 120 grammes d'éther nitrique, 400 grammes d'étain, 1000 centimètres cubes d'acide chlorhydrique d'une densité égale à 1,[illegible] et 3000 centimètres cubes d'eau et l'on obtient 47 grammes environ de chlorhydrate d'oxyammoniaque; il reste 123 grammes d'étain non attaqué. Le mélange s'échauffe au bout de quelque temps, sans qu'il se dégage des quantités notables d'hydrogène. Lorsque la réaction est terminée, on distille l'alcool, puis on précipite l'étain par un courant d'hydrogène sulfuré. La liqueur filtrée et concentrée donne des cristaux de sel ammoniac ordinaire et en second lieu des cristaux de chlorhydrate d'oxyammoniaque. Le résidu de l'évaporation à sec est épuisé par l'alcool absolu bouillant qui laisse à l'état insoluble la majeure partie du chlorhydrate d'ammoniaque; on élimine le reste de ce sel en le précipitant par le perchlorure de platine qui ne forme pas de combinaison avec le chlorhydrate d'oxyammoniaque. Enfin, la solution alcoolique convenablement concentrée laisse déposer le sel, que l'on purifie par plusieurs cristallisations; il a pour formule $Az H^3\Theta . ClH$.

Dans cette préparation on peut remplacer le nitrate d'éthyle par du nitrate de soude ou par du nitrate d'ammoniaque (Maumené, Donath). Ludwig et Hein font passer du bioxyde d'azote pur à travers une série de fioles ou de ballons reliés les uns aux autres et contenant un mélange bouillant d'étain granulé et d'acide chlorhydrique. On peut opérer à froid en ajoutant préalablement un peu de chlorure de platine à l'acide chlorhydrique dont on humecte l'étain; par le dépôt de platine à la surface du métal il se forme un couple et l'attaque s'effectue à la température ordinaire. Le reste de l'opération, c'est-à-dire l'extraction et la purification du chlorhydrate d'oxyammoniaque, se poursuit comme plus haut.

L'oxyammoniaque prend encore naissance par l'action de l'acide sulfurique sur le protocarbure d'hydrogène mononitré (nitrométane) CH^3AzO^2 :

$$[2\,(CH^3 . AzO^2) + SO^4H^2 = 2\,CO + \underset{\text{Sulfate d'oxyammoniaque.}}{2\,(AzH^3O)\,SO^4H^2}],$$

$$C^2H^3AzO^4 + SO^3HO = 2\,CO + AzH^3O^2 . SO^3HO$$

(Preibisch, *Jour. für prak. Chem.*, t. VIII, p. 316).

On n'a pu obtenir la base libre qu'en solutions aqueuses; par la concentration et l'évaporation, celles-ci ne laissent aucun résidu, l'oxyammoniaque se décomposant en partie et se volatilisant avec l'eau. Ainsi quand on a transformé le chlorhydrate en sulfate par double décomposition, si l'on précipite exactement tout l'acide sulfurique par de l'eau de baryte, le liquide filtré et distillé contient un mélange d'oxyammoniaque et d'ammoniaque.

Lorsqu'on ajoute de la potasse caustique à une solution concentrée d'un sel d'oxyammoniaque, il se dégage de l'azote en abondance et de l'ammoniaque est mise en liberté.

La réaction est exprimée par l'équation

$$3\,(AzH^3O) = Az^2 + AzH^3 + 3\,H^2O, \qquad (1)$$

d'après laquelle les 2/3 de l'azote se dégageraient sous la forme d'élément libre. En réalité, la dose d'ammoniaque trouvée est plus forte que ne l'indique l'équation précédente et le gaz recueilli est en partie absorbable par l'eau; il contient du protoxyde d'azote, dont la production s'explique par une décomposition différente :

$$4\,(AzH^3O) = Az^2O + 2\,AzH^3 + 3\,H^2O. \qquad (2)$$

La magnésie à chaud agit dans le même sens que la potasse. M. Berthelot a mesuré la chaleur de formation de l'oxyammoniaque en admettant que la décomposition de ce corps se fait uniquement d'après l'équation (1); il a trouvé pour

$Az + H^3 + O$ . . .	donnant AzH^3O dissous. .	+23700 calories.
AzH^3 (dissous) + O.	—	—11400
$AzO + H^3$	—	+67000

Ces nombres, qui ne peuvent être admis définitivement, puisque la décomposition par la potasse n'est pas aussi simple qu'on l'a supposé dans les calculs, prouvent néanmoins que la transformation de l'ammoniaque en oxyammoniaque représente un phénomène endothermique et rendent

peu probable l'oxydation de l'hydrogène de l'ammoniaque avec for tion d'*hydroxyle*.

L'oxyammoniaque et ses sels possèdent un pouvoir réducteur marqué. En présence des alcalis, l'oxyde cuivrique est ramené à l d'oxyde cuivreux qui se précipite ou reste en solution, si l'on opèr présence de l'ammoniaque ou d'un excès d'oxyammoniaque. (réaction est très sensible et permet de déceler la présence de 1/100 sel dans une liqueur. D'après Donath (*Berichte der deutschen* cl *Gesellsch.*, t. X, p, 766), la réduction de l'oxyde cuivrique se exactement d'après l'équation

$$2\,AzH^3\theta + \theta^2 = Az^2\theta + 3\,H^2\theta.$$

Il est probable que les choses se passent de même lors de l'oxyd de l'oxyammoniaque par les sels de mercure, d'argent, d'or ou pa acides hypermanganique, chromique, iodique, qui sont tous réduit cette base.

Les sels d'oxyammoniaque se decomposent brusquement par la leur, d'après les équations (1) et (2). Avec le nitrite d'oxyammoni ou un mélange de nitrite de potasse et de sel d'oxyammoniaque, dégage du protoxyde d'azote sous l'influence de la chaleur :

$$[AzH^5\theta + Az\theta^2H = Az^2\theta + H^4\theta^2],$$
$$AzH^5O^2 + AzO^2HO = 2\,(AzO) + 4\,HO.$$

Chloroxydes d'azote et eau régale.

On connaît plusieurs combinaisons d'azote, de chlore et d'oxyg que l'on peut envisager comme des acides azoteux, hypoazotique, tique anhydres dans lesquels une partie de l'oxygène serait rempl par une quantité équivalente de chlore. Ce sont :

L'acide chlorazoteux [$Az\theta Cl$ ou $1/2\,Az^2O^2Cl^2$] AzO^2Cl ;

L'acide hypochlorazotique [$Az\theta Cl^2$] AzO^2Cl^2 ;

L'acide chlorazotique ou chlorure d'azotyle [$Az\theta^2Cl$ ou $1/2\,Az^2\theta$ AzO^4Cl.

Les deux premiers prennent naissance lorsqu'on chauffe de l'eau gale, c'est-à-dire un mélange d'acides azotique et chlorhydrique con trés; un semblable mélange représente une source de chlore naissant conçoit, en effet, qu'il puisse se former du chlore par l'action proque de l'acide azotique, corps oxydant, sur l'acide chlorhydrique. à cette circonstance que l'eau régale doit la propriété de dissoudre et le platine ; on la prépare ordinairement au moyen de 1 partie d'a nitrique ordinaire et de 3 parties d'acide chlorhydrique. M. Baudrin

remarqua le premier qu'en chauffant l'eau régale il se dégage des vapeurs colorées en rouge, condensables dans un mélange réfrigérant de glace et de sel, sous la forme d'un liquide rouge très volatil. Gay-Lussac démontra que ce liquide est un mélange de deux produits, auxquels il donna les noms d'acides chlorazoteux et hypochlorazotique.

L'*acide chlorazoteux*, [AzO^2Cl = 2 volumes] AzO^2Cl, est un gaz coloré en jaune, dont l'odeur rappelle celle de l'eau régale, condensable à — 5° en un liquide rouge. Il se forme : par l'action de la chaleur sur l'eau régale, surtout à la fin de l'expérience ; par l'union directe du chlore avec le bioxyde d'azote ; par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide hypoazotique à — 22° : il est alors accompagné d'acide chlorazotique [AzO^2Cl] ; par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide hypoazotique, à + 24° :

$$[AzO^2 + PhCl^5 = Cl + AzOCl + PhCl^3O],$$
$$AzO^4 + PhCl^5 = Cl + AzO^2Cl + PhCl^3O^2;$$

enfin par l'action du perchlorure de phosphore sur le nitrate de soude. L'eau froide ne paraît pas le décomposer ; il s'y dissout en la colorant en jaune orangé et il peut être dégagé de cette solution par addition de chlorure de calcium. Avec les oxydes basiques il donne un chlorure et un azotite :

$$[AzOCl + 2KHO = ClK + AzO^2K + H^2O].$$

Avec l'acide sulfurique anhydre il forme un composé solide, cristallin :

$$[SO^3AzOCl]\ 2SO^3\ AzO^2Cl.$$

L'*acide hypochlorazotique*, [$AzOCl^2$ = 2 volumes] AzO^4Cl^2, se forme au début de la distillation de l'eau régale. Gaz jaune, condensable en un liquide rouge et fumant ; il bout à — 7°.

Les alcalis le décomposent avec formation de chlorure et d'un mélange de nitrate et de nitrite.

L'*acide chlorazotique*, [AzO^2Cl = 2 vol.] AzO^4Cl, a été obtenu par Muller en même temps que l'acide chlorazoteux dans l'action de l'acide chlorhydrique sec sur l'acide hypoazotique refroidi à — 22°. On a

$$[4(AzO^2) + 3HCl = 2(AzOCl) + AzO^2Cl + AzO^5H + H^2O],$$
$$4(AzO^4) + 3HCl = 2(AzO^2Cl) + AzO^4Cl + AzO^5 3HO.$$

Il se forme également par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur les azotates de plomb ou d'argent :

$$[PhCl^3O + 3(AzO^5Ag) = PhO^4Ag^3 + 3(AzO^2Cl)],$$
$$PhCl^3O^2 + 3(AzO^5AgO) = PhO^3 3AgO + 3(AzO^4Cl),$$

conformément à une réaction générale qui donne naissance aux chlorures d'acides. Ce corps représente, en effet, le chlorure de l'acide azotique. En présence de l'eau, il donne de l'acide chlorhydrique et l'acide azotique hydraté :

$$[Az\,\theta^2\,Cl + H^2\,\theta = Cl\,H + Az\,\theta^2\,H],$$
$$Az\,O^4\,Cl + 2\,H\,O = Cl\,H + Az\,O^6\,HO.$$

C'est un liquide peu coloré, bouillant à $+5°$.

Bromoxydes d'azote.

Par l'action directe du brome sur le bioxyde d'azote on peut obtenir les composés

$$[Az\,\theta\,Br,\quad Az\,\theta\,Br^2 \quad \text{et} \quad Az\,\theta\,Br^3],$$

dont les deux premiers correspondent aux acides chlorazoteux et hypochlorazotique ; on les sépare les uns des autres par distillation fractionnée.

Chlorure d'azote, $AzCl^3$.

Le chlorure d'azote, composé binaire du type AzR^3, se rattache à l'ammoniaque et à l'acide azoteux par des réactions nettes. D'une part, il dérive de l'ammoniaque par la substitution de Cl^3 à H^3, de même que l'acide azoteux en dérive par la substitution de O^3 à H^3 ; d'un autre côté, il peut réagir sur l'eau à la manière des chlorures d'acides et donner de l'acide chlorhydrique et de l'acide azoteux :

$$[2\,(AzCl^3) + 3\,H^2\,\theta = 6\,Cl\,H + Az^2\,\theta^3].$$

Il a été découvert et étudié en 1812 par Dulong, qui fut deux fois victime d'explosions violentes produites par ce corps.

On l'obtient en faisant réagir à une douce chaleur (30°) le chlore ou l'acide hypochloreux sur une solution concentrée de sel ammoniac. On remplit une grande éprouvette de chlore gazeux et on la renverse sur une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque contenue dans un cristallisoir ou une assiette. Le gaz est promptement absorbé et il se forme à la surface du liquide des gouttelettes qui grossissent et tombent au fond. On peut aussi faire passer un courant de chlore dans la même solution. Dans ce cas on dispose l'expérience de la manière suivante : Une dissolution saturée de sel marin est introduite dans un entonnoir dont l'extrémité plonge dans une capsule contenant du mercure ; on y sup-

use avec précaution une solution de sel ammoniac au dixième, de manière à laisser surnager celle-ci, et l'on fait arriver lentement du chlore. Les gouttelettes huileuses tombent au fond de la solution de chlorure de sodium, qui les préserve de l'action décomposante de l'acide chlorhydrique engendré en même temps. On enlève l'entonnoir en le touchant avec le doigt et on laisse tomber le chlorure d'azote dans une capsule en verre très mince soufflée à la lampe. On évite ainsi les dangers résultant de l'explosion fortuite dans des vases résistants (Debray). L'action du chlore s'exerce d'après l'équation

$$AzH^3ClH + 6Cl = 4ClH + AzCl^3;$$

celle de l'acide hypochloreux est représentée par l'équation

$$AzH^3ClH + 4ClHO = AzCl^3 + Cl^2 + 4H^2O.$$

Le chlorure d'azote est liquide, oléagineux, jaune clair; d'une densité égale à 1,653; il peut être distillé à 71°, mais il détone à 96° en donnant 4 volumes de chlore et 1 volume d'azote. Le contact de certains corps, tels que le phosphore, le fer chauffé, le caoutchouc, l'huile et l'essence de térébenthine, le sélénium, l'arsenic, l'ammoniaque et la potasse concentrées, le bioxyde d'azote et l'hydrogène phosphoré, provoquent la rupture d'équilibre dans ce composé instable et formé avec absorption de chaleur et donnent lieu à une explosion violente. Il possède une force brisante considérable; une seule goutte que l'on fait détoner sur une soucoupe en porcelaine en détermine la rupture et enfonce les fragments assez profondément dans le bois sous-jacent. En chauffant un morceau de papier sur lequel on a déposé une goutte de produit, le phénomène s'observe sans danger. On peut aussi faire l'expérience de la manière suivante : Une solution concentrée de sel ammoniac est électrolysée par une pile de 10 éléments Bunsen et l'on verse à sa surface une couche d'essence; le chlorure d'azote, formé au pôle positif par l'action secondaire du chlore sur le sel, est entraîné à la partie supérieure et rencontre à mesure l'agent qui provoque son explosion. Il se produit donc d'une manière continue une série de petites détonations, accompagnées d'un dégagement de lumière.

Il résulte de tout ceci que cette substance doit être maniée avec la plus grande prudence et en s'entourant de précautions sérieuses.

Les déterminations calorimétriques de MM. Deville et Hautefeuille tendent à prouver que le chlorure d'azote est formé avec absorption notable de chaleur. On a trouvé par deux méthodes différentes de —39522 à —52008 calories pour $AzCl^3$. Ce résultat explique les propriétés explosives.

Le chlorure d'azote est un peu soluble dans l'eau, qui le décompose lentement ; il se dissout dans le sulfure de carbone.

Les métaux, les solutions alcalines étendues, l'ammoniaque étendue, les sulfures métalliques, les hydrogènes sulfuré et arsénié, l'azotate d'argent l'altèrent sans provoquer d'explosion. Avec l'acide chlorhydrique concentré il donne du chlore et du sel ammoniac; avec l'ammoniaque étendue il dégage de l'azote et fournit du sel ammoniac. Les hydrogènes sulfuré et arsénié produisent de l'acide chlorhydrique, de l'azote et un dépôt de soufre ou d'arsenic.

La composition de ce corps, soupçonnée par Dulong, a été vérifiée par MM. Deville et Hautefeuille par la détermination directe des quantités de chlore et d'ammoniaque formées dans la réaction de l'acide chlorhydrique concentré. On a

$$AzCl^3 + 4ClH = AzH^3ClH + 6Cl.$$

Iodure d'azote.

L'iodure d'azote a été découvert et décrit par Colin (*Ann. de Chimie*, t. XCI, p. 262). Sous ce nom on confond généralement plusieurs corps solides, noirs ou brun foncé, très explosifs, qui résultent de l'action de l'ammoniaque aqueuse sur l'iode ou sur les solutions de chlorhydrate de protochlorure d'iode. L'un d'eux, AzI^3, correspond au chlorure d'azote, les autres renferment de l'hydrogène ; ce sont ou des termes de substitution iodée intermédiaires entre l'ammoniaque et le triiodure d'azote, AzH^2I, $AzHI^2$, ou des combinaisons de triiodure d'azote et d'ammoniaque, AzI^3AzH^3 [1].

1. Millon chercha le premier à établir indirectement que la combinaison détonante de l'iode avec l'azote renferme de l'hydrogène. Marchand (*Journal d'Erdmann*, t. XIX, p. 1) en a donné une preuve directe en faisant détoner l'iodure d'azote, par fractions de 0gr,05, sous une cloche en verre ; celle-ci était tenue au-dessus d'une plaque en porcelaine, sur laquelle on plaçait le corps et que l'on recouvrait avec la cloche aussitôt après l'explosion. Le dépôt qui se forma sur les parois renfermait de l'iodhydrate d'ammoniaque. Les résultats analytiques de l'auteur ne sont pas assez certains pour permettre d'adopter la formule AzH^2I qu'il propose.

Bineau (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXVII, p. 227) a mesuré le volume d'ammoniaque gazeuse absorbé par un poids connu d'iode ; il a trouvé ainsi que I^2 réagit sur $3(AzH^3)$. Cette expérience ayant été faite avec des corps secs ne prouve rien en ce qui touche la composition du produit obtenu avec l'ammoniaque aqueuse. Revenant sur cette question un peu plus tard (*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XV, p. 71) et tirant parti d'une observation de Sérullas d'après laquelle l'hydrogène sulfuré réagit sur l'iodure d'azote avec production constante d'acide iodhydrique libre, ce qui ne cadre pas avec la formule de Marchand, Bineau décomposa l'iodure d'azote par une quantité convenable d'une dissolution d'acide sulfhydrique ; dans la liqueur filtrée il dosa d'une part l'iode total par le nitrate d'argent et, d'autre part, l'acide iodhydrique libre par une solution titrée de potasse. L'azote ramené à l'état d'ammoniaque par la réaction fut dosé sous cette forme ; enfin il constata que la quantité de sulfite de soude nécessaire pour hydrogéner l'iode et l'azote est exactement double de celle exigée par l'iode seul ; il trouva de plus

On prépare généralement l'iodure d'azote en versant de l'ammoniaque caustique sur de l'iode pulvérisé; la poudre noire insoluble qui reste est lavée à l'eau froide et recueillie par portions de quelques centigrammes sur des filtres sans plis, qu'on étale et qu'on laisse sécher à l'ombre et à la température ordinaire. Amené sous cette forme, le produit n'est presque plus maniable; il détone au moindre frottement provoqué par une barbe de plume. Un procédé plus avantageux consiste à verser de l'ammoniaque caustique dans une solution de chlorhydrate de protochlorure d'iode. Dans un flacon de 2 litres environ rempli de chlore gazeux on introduit 6 grammes d'iode en poudre et, après quelques minutes, on dissout dans un excès d'eau le chlorure d'iode formé; on obtient une liqueur jaune clair qui fournit de l'iodure d'azote sous l'in-

1 atome d'azote pour 2 atomes d'iode et une quantité d'acide iodhydrique égale à la moitié de l'iode total. Ces divers résultats conduisent aux rapports

$$AzHI^2 = AzH^3 - H^2 + I^2,$$

formule qui peut aussi s'écrire

$$(2(AzI^3) + AzH^3).$$

Bunsen est arrivé à des résultats analogues, quant au fond, bien que distincts par la forme (*Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XXXIX, p. 74), par une méthode d'analyse fondée sur la décomposition de l'iodure d'azote par l'acide chlorhydrique; cet acide dissout l'iodure d'azote en donnant de l'ammoniaque et du protochlorure d'iode, ou plutôt du chlorhydrate de protochlorure d'iode, sans trace d'acide iodhydrique. Il est vrai de dire que le produit sur lequel il a opéré était obtenu par le mélange de solutions d'iode et d'ammoniaque sèche dans l'alcool absolu, conditions qui ont pu modifier la composition du corps.

L'iodure d'azote se formant dans l'alcool absolu, l'eau ne joue aucun rôle dans la réaction génératrice et le corps ne doit contenir que de l'azote, de l'iode et de l'hydrogène. En dosant, par conséquent, dans la solution chlorhydrique, d'une part, l'ammoniaque sous la forme de chloroplatinate, et, d'autre part, l'iode et le pouvoir oxydant du chlorure d'iode engendré, on a tous les éléments nécessaires pour calculer la composition. Bunsen a trouvé pour 3 molécules de protochlorure d'iode, ClI, 2 molécules d'ammoniaque, ce qui conduit à la formule

$$AzI^3 . AzH^3 \text{ ou encore } AzHI^2 + AzH^2I.$$

Le précipité obtenu avec l'ammoniaque caustique, réagissant sur une solution aqueuse de chlorhydrate de protochlorure d'iode, a fourni d'autres rapports, savoir :

$$(4(AzI^3) + AzH^3).$$

La formule de Bineau se place entre ces deux expressions.

Stahlschmidt (*Poggen. Ann.*, t. CXIX, p. 434) a analysé des préparations obtenues dans diverses conditions, en se servant des méthodes de Bineau et de Bunsen, qui donnent des résultats concordants lorsqu'on les applique à un même produit :

1° L'iodure d'azote formé en ajoutant 3 à 4 fois son volume d'ammoniaque caustique à une solution saturée à froid d'iode dans l'alcool absolu, et en lavant le précipité à l'eau froide, a donné des résultats qui conduisent à la formule ancienne admise par Colin, AzI^3;

2° L'iodure d'azote préparé en mélangeant des solutions saturées à froid d'iode et d'ammoniaque dans l'alcool absolu (1 volume de la première pour 2 à 3 volumes de la seconde : procédé Bunsen), et en lavant le précipité à l'alcool anhydre, a fourni entre l'azote et l'iode le rapport de 1 : 2, conformément aux résultats de Bineau.

Il résulte de toutes ces recherches que l'iodure d'azote a une composition variable suivant les conditions dans lesquelles il est préparé. Les trois composés AzI^3, AzI^2H et $AzIH^2$ peuvent se rencontrer isolément ou en combinaisons moléculaires.

fluence d'une addition d'ammoniaque caustique; il ne reste plus qu'à laver, à filtrer et à sécher.

L'iodure d'azote est dissous immédiatement par l'acide chlorhydrique assez concentré; il ne se forme que du sel ammoniac et du chlorhydrate de protochlorure d'iode, sans trace d'acide iodique. On a

$$AzI^3 + 7ClHAq = AzH^3.ClH + 3(ICl\,ClHAq),$$

ou

$$AzHI^2 + 5ClHAq = AzH^3.ClH + 2(ICl\,ClHAq),$$

ou

$$AzH^2I + 3ClHAq = AzH^3.ClH + ICl\,ClHAq.$$

Bunsen a tiré parti de cette réaction très nette dans l'analyse du produit.

L'hydrogène sulfuré ramène l'iodure d'azote à l'état d'ammoniaque et d'acide iodhydrique :

$$AzHI^2 + 2(SH^2) = AzH^3IH + IH + S^2,$$
$$AzI^3 + 3(SH^2) = AzH^3.IH + 2IH + S^3.$$

L'acide sulfureux en présence de l'eau se comporte de même :

$$AzI^3 + 3(SO^2) + 3(H^2O) + Aq = AzH^3 + 3IH + 3(SO^3)Aq.$$

L'iodure d'azote se décompose peu à peu au contact de l'eau, en dégageant de l'azote et en donnant de l'iode libre. Les alcalis l'altèrent également très vite.

Sulfure d'azote, [AzS] AzS^2.

Ce corps intéressant fut découvert par Soubeiran en 1838, et plus particulièrement étudié par Fordos et Gélis; ces derniers ont établi sa composition et ont indiqué les principales circonstances qui accompagnent sa formation (*Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), t. LXVII, p. 71, et, même recueil, (3), t. XXXII, p. 385 et 420). Trois ans avant Soubeiran, Gregory (*Journ. de Pharm.*, 1835, t. XXI et XXII, p. 301) avait signalé l'existence d'un composé de soufre et d'azote, obtenu dans l'action de l'ammoniaque aqueuse sur le chlorure de soufre, et offrant la composition peu probable AzS^{12}. Fordos et Gélis ont montré que le corps de Gregory n'est qu'un mélange d'un peu de sulfure d'azote avec un grand excès de soufre insoluble.

Le sulfure d'azote prend naissance dans l'action de l'ammoniaque sèche sur le perchlorure de soufre [Cl^2S]; pour que l'opération marche convenablement il est nécessaire de diluer ce dernier corps dans 8 à

10 fois son volume de sulfure de carbone sur lequel il est sans action. Dès les premières bulles d'ammoniaque qui arrivent dans le mélange, il se forme d'abondants flocons peu colorés de chlorhydrate d'ammoniaque ; la teinte rouge du liquide se fonce sensiblement et l'on voit bientôt se déposer, en même temps que du sel ammoniac, un corps rouge-cochenille dont une partie reste en dissolution.

Plus tard, sous l'influence de l'ammoniaque qui continue à arriver, le produit rouge se détruit, et est remplacé par une poudre brune qu'un excès d'ammoniaque décompose à son tour et fait disparaître. A ce moment l'opération est terminée et l'on doit arrêter le courant d'ammoniaque, si l'on ne veut pas altérer le sulfure d'azote qui existe en solution dans la liqueur ; celle-ci a une belle couleur jaune-orangé et les flocons qu'elle tient en suspension sont peu colorés. On filtre ; le liquide filtré, qui ne contient que du soufre et du sulfure d'azote, est abandonné à l'évaporation spontanée. Le sulfure d'azote, moins soluble dans le sulfure de carbone que le soufre, cristallise le premier. Pour obtenir la totalité du produit, il convient de traiter à plusieurs reprises par du sulfure de carbone bouillant la masse retenue par le filtre, jusqu'à ce qu'elle ne colore plus le dissolvant ; il ne reste plus alors que du sel ammoniac. Ainsi préparé, le sulfure d'azote se présente sous la forme de cristaux transparents d'un beau jaune doré. Ce sont, d'après les déterminations de M. Nicklès, des prismes allongés, terminés par des biseaux appartenant au système rhombique (4e), ou du prisme rhomboïdal droit. Sa poudre est d'un jaune éclatant ; elle devient électrique par le frottement. Il suffit du moindre choc contre un corps dur pour déterminer une vive détonation : 0gr,02 placés dans un mortier d'agate et frappés d'un coup sec avec le pilon ont fait entendre un bruit semblable à celui d'un coup de fusil ; il y eut rupture en fragments du mortier et du pilon. Approché d'un corps en ignition, il fuse sans détoner. Chauffé au bain d'huile dans un tube à essai, il se détruit avec explosion vers 157°, en dégageant du soufre en vapeur et de l'azote qui entraîne des traces de substance indécomposée.

Son odeur est peu sensible, mais sa poussière irrite vivement les muqueuses.

Soubeiran avait cru observer qu'il possède la propriété de colorer en rouge améthyste une solution alcoolique étendue de potasse ; en réalité il ne donne cette coloration que lorsqu'il est mélangé à du soufre ou à un sulfure alcalin.

L'eau le mouille difficilement et ne le dissout pas ; l'alcool, l'éther, l'esprit de bois et l'essence de térébenthine en dissolvent de petites quantités ; 1000 parties de sulfure de carbone en dissolvent 15 parties environ à la température de l'ébullition, et l'abandonnent sous la forme

de cristaux et sans altération lorsqu'on évapore tout de suite; à la longue il y aurait action réciproque entre le dissolvant et le sulfure. L'eau froide le transforme lentement; l'eau bouillante la décompose rapidement avec production d'hyposulfite et de tétrathionate d'ammoniaque, ainsi que d'ammoniaque libre. On a

$$[8(SAz) + 15H^2O = S^2O^3 2AzH^3 + 2(S^2O^6 2AzH^3) + 2AzH^3],$$
$$4(S^2Az) + 15HO = S^2O^2AzH^3HO + 2(S^2O^5AzH^3HO) + AzH^3.$$

Le sulfure d'azote forme avec le perchlorure et le protochlorure de soufre des combinaisons diversement colorées qui doivent nécessairement prendre naissance au début de la réaction génératrice, alors que le chlorure de soufre n'est pas encore complètement décomposé, ce qui explique la coloration variée des dépôts qui apparaissent transitoirement.

Il se forme d'abord, le perchlorure de soufre étant en excès, un composé cristallin jaune $Cl^2S . 2AzS$; puis un dépôt rouge-cochenille contenant $Cl^2S . 4(AzS)$. A mesure que le soufre s'accumule dans la liqueur, le perchlorure est transformé en protochlorure, qui donne avec le sulfure d'azote des composés dont l'un est brun-chocolat.

Quoi qu'il en soit de ces termes intermédiaires, dont l'existence paraît établie en principe, mais qui pourraient ne pas être aussi nombreux que l'indiquent les auteurs cités, la réaction finale se formule ainsi :

$$[3(Cl^2S) + 8AzH^3 = 2SAz + S + 6(AzH^3 . ClH)],$$
$$3ClS + 4AzH^3 = S^2Az + S + 3(AzH^3 . ClH).$$

On peut remplacer le perchlorure de soufre par le protochlorure, mais dans ce cas la quantité de soufre mise en liberté est double, pour la même proportion de sulfure d'azote.

Soubeiran, Martens et Henry Rose avaient admis que dans l'action du gaz ammoniac sec sur le perchlorure de soufre il se forme d'abord un composé des deux corps $Cl^2S . 2AzH^3$; les expériences de Fordos et Gélis n'ont pas confirmé ce fait.

L'analyse du sulfure d'azote s'exécute de la manière suivante : On oxyde le produit soit par l'acide azotique fumant, soit en le traitant par la potasse caustique diluée et ensuite par l'hypochlorite de potasse, et on précipite l'acide sulfurique sous la forme de sulfate de baryte.

L'azote se dose par la méthode des volumes, en brûlant la matière avec de l'oxyde de cuivre et en faisant passer les gaz sur une longue colonne de cuivre réduit, après avoir préalablement remplacé l'air du tube par de l'acide carbonique (voyez *Dosage de l'azote dans les matières organiques*).

a trouvé ainsi des nombres qui conduisent exactement à la for-
[SAz] ou S^2Az. L'absence d'hydrogène a été constatée directement.
versant de l'eau dans du perchlorure de soufre traité par un cou-
d'ammoniaque, il se précipite une masse brune[1], mélange de beau-
de soufre avec une substance rouge-brun qui se dissout facile-
dans le sulfure de carbone et se sépare par l'évaporation spontanée
cristaux brillants; Soubeiran et Bineau lui attribuent la formule
HS.

. Eau bleue, comme le reproduisent par erreur Fordos et Gélis dans leur Mémoire.

CHAPITRE VI

COMBINAISONS DU PHOSPHORE, DE L'ARSENIC, DE L'ANTIMOINE ET DU BISMUTH AVEC L'OXYGÈNE, ETC.

Les combinaisons oxygénées du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine et même du bismuth offrent entre elles des analogies assez marquées; généralement elles appartiennent aux mêmes types $[M^2O^3]\ MO^3$; $[M^2O^5]\ MO^5$; elles sont formées avec dégagement de chaleur et par conséquent relativement stables. On rencontre très fréquemment des cas d'isomorphisme entre les composés du même type et leurs dérivés salins (phosphates, arséniates).

Combinaisons oxygénées du phosphore.

Le phosphore s'unit directement à l'oxygène en deux proportions pour donner les acides phosphoreux et phosphorique $[Ph^2O^3]\ PhO^3$, $[Ph^2O^5]\ PhO^5$, que l'on connaît à l'état anhydre et sous forme d'hydrates. Par voie indirecte et humide on obtient un troisième acide, l'acide hypophosphoreux, qui n'a pu être isolé de sa combinaison avec l'eau, $[1/2\ (Ph^2O\ .\ 3H^2O)$ ou $PhO^2H^3]\ PhO\ 3HO$. On a signalé l'existence d'un oxyde jaune ou rouge de phosphore, $[Ph^4O]\ Ph^2O$, qui, d'après certains auteurs (Schrötter), ne serait que du phosphore dans sa modification amorphe. Enfin M. Gautier a récemment étudié des composés oxygénés et hydrogénés du phosphore se rapprochant par certains caractères de l'oxyde de phosphore.

Acide phosphorique, $[Ph^2O^5]\ PhO^5$.

L'acide phosphorique est le produit constant de la combustion vive du phosphore dans un excès d'oxygène ou de son attaque par des oxydants énergiques, tels que l'acide azotique hydraté. Dans ce dernier cas

'obtient que combiné avec de l'eau, dont il est impossible de le par la chaleur ou par l'action de composés déshydratants.

:ombustion du phosphore sec dans un excès d'oxygène sec est moyen dont on dispose pour préparer l'acide phosphorique an-

t très facile d'en obtenir de grandes quantités au moyen de l'ap- suivant.

grande cloche en verre de 5 à 6 litres de capacité, à douille supé- munie de deux tubulures latérales, repose par ses bords rodés ıe plaque en verre également rodée. On adapte à la douille, par médiaire d'un bouchon, un tube en porcelaine d'un diamètre inté- de 1 à 1,5 centimètre; on fixe à l'orifice inférieur de ce tube, au ı de fils de fer suffisamment gros, une capsule en porcelaine dont rds dépassent de quelques millimètres ceux du tube et n'en sont ɜu éloignés en distance verticale; l'orifice supérieur est fermé par uchon en liège. L'une des tubulures communique avec un gazo- à oxygène, dont elle est séparée par des tubes dessiccateurs remplis nce sulfurique; la tubulure opposée est reliée, par un gros tube é à angle droit, à un flacon bitubulé dont le second orifice est séparé ir ambiant par un tube dessiccateur, pour éviter les rentrées d'air le.

tmosphère et les parois de la cloche étant complètement dessé- par un courant d'air, on laisse tomber dans la capsule, par le tube rcelaine, un fragment de phosphore bien essuyé que l'on allume oyen d'une tige chaude en fer, puis on fixe le bouchon supérieur, mentant la combustion par un courant convenablement dirigé d'o- e. Lorsque le premier fragment de phosphore est consommé, on en ın second qui prend feu aussitôt, et ainsi de suite. La plus grande ı de l'acide phosphorique formé se répand en fumées blanches dans ɔsphère de la cloche et se dépose en flocons semblables à de la neige e les parois et sur la plaque de verre; une autre portion plus pe- st entraînée et se condense dans le flacon latéral.

le phosphore employé n'est pas complètement essuyé, il peut y projection contre les parois de la cloche de parcelles fondues et nmées, et rupture de l'appareil; il convient aussi de ne pas faire ɜ d'une capsule trop petite; avec un peu d'habitude on évite ces ents et l'on arrive à accumuler des quantités notables d'acide phorique anhydre. Pour l'emmagasiner, on retire le tube et la cap- qui y est suspendue, on ferme les tubulures séparées des accessoires 'appareil avec de bons bouchons, puis, renversant la cloche avec plateau obturateur, on en engage la douille dans la tubulure d'un ɔn sec, bouché à l'émeri et, au moyen de quelques secousses, on fait

tomber toute la neige blanche d'acide phosphorique. On peut alors recommencer l'opération.

D'après Lautemann, l'acide phosphorique anhydre n'est pas absolument fixe et se volatilise au-dessous du rouge. Il est excessivement avide d'eau et attire l'humidité de l'air presque instantanément. Projeté dans l'eau, il fait entendre le bruit d'un fer rouge éteint dans ce liquide et il se dissout aussitôt; cependant une partie reste quelque temps en suspension sous la forme de flocons gélatineux qui ne disparaissent que plus tard; il est probable qu'il se produit un hydrate inférieur, distinct du monohydrate soluble qui constitue la majeure partie du produit dissous.

En raison de sa grande affinité pour l'eau, l'acide phosphorique anhydre est utilisé pour dessécher les gaz d'une façon absolue et aussi pour déshydrater certains corps, tels que les acides azotique et sulfurique.

Lorsqu'il est préparé avec du phosphore arsénifère, ce qui arrive quelquefois, il contient de l'acide arsénieux, dont on reconnaît la présence en introduisant la solution aqueuse dans un appareil de Marsh (voyez *Acide arsénieux*).

La chaleur de formation de l'acide anhydre, pour 1 molécule Ph^2O^5, est, d'après Thomsen, égale à + 363 800 calories, en partant du phosphore ordinaire.

Hydrates. — L'acide anhydre peut s'unir successivement à 1, 2 et 3 molécules d'eau; les hydrates correspondants possèdent des propriétés spéciales et se distinguent surtout par leur capacité de saturation vis-à-vis des bases. Chacun d'eux engendre des sels particuliers différents de ceux que l'on obtient avec les autres.

Sous ce rapport, les hydrates phosphoriques se comportent autrement que les hydrates de l'acide sulfurique et de l'acide azotique, qui donnent le même sel avec une base quelle que soit la proportion d'eau préalablement combinée à l'acide anhydre. Les beaux travaux de Graham sur ce point ont servi à conduire les chimistes à la notion des acides polybasiques, sur laquelle nous nous étendrons à l'occasion des sels.

La solution immédiate que l'on obtient avec l'acide phosphorique anhydre, mis en présence d'un excès d'eau, possède la propriété de coguler le blanc d'œuf ou l'albumine, de précipiter le chlorure de baryum, et de donner, après neutralisation par le carbonate de soude, un sel qui correspond à la formule $[1/2\,(Ph^2O^5Na^2O)$ ou $PhO^5Na]\,PhO^5NaO$, sel dont la solution précipite en blanc par le nitrate d'argent, d'après l'équation

$$[PhO^5Na + AzO^5Ag = PhO^5Ag + AzO^5Na],$$
$$PhO^5NaO + AzO^5AgO = PhO^5AgO + AzO^5NaO;$$

la liqueur reste neutre.

Cette même solution évaporée à sec et calcinée légèrement laisse un du vitreux, amorphe et transparent, dont la composition est représentée par la formule [$Ph^2\theta^5H^2\theta$ ou $Ph\theta^5H$] PhO^5HO. D'après cela, ide anhydre fixe 1 molécule d'eau et se convertit en 2 molécules n acide hydraté monobasique, comparable à l'acide azotique monoratéet susceptible d'échanger 1 atome d'hydrogène contre 1 atome métal :

$$\left[\begin{array}{l} Ph^2\theta^5 + H^2\theta = 2\,(Ph\,\theta^5\,H) \\ Az^2\theta^5 + H^2\theta = 2\,(Az\,\theta^5\,H) \end{array}\right],$$

$$PhO^5 + HO = PhO^5HO,$$
$$AzO^5 + HO = AzO^5HO.$$

La solution aqueuse d'acide monohydraté, conservée pendant longtemps ou maintenue quelques heures à l'ébullition, perd successivement et entièrement la propriété de coaguler l'albumine. Si alors on la neutralise par du carbonate de soude, le sel obtenu, convenablement séché un peu au-dessus de 100°, aura pour formule [1/2 ($Ph^2\theta^5Na^4H^2\theta^5$) ou $Ph\theta^4Na^2H$] $PhO^5\,2\,(NaO)HO$. Sa solution précipite en jaune le nitrate d'argent et le liquide prend une réaction acide. On a en effet :

$$[Ph\theta^4Na^2H + 3\,(Az\theta^5Ag) = Ph\,\theta^4Ag^3 + 2\,(Az\theta^5Na) + Az\theta^5H],$$
$$PhO^5\,2\,(NaO)HO + 3\,(AzO^5AgO) = PhO^5\,3\,AgO + 2\,(AzO^5NaO) + AzO^5HO.$$

Le phosphate d'argent jaune ainsi obtenu, lavé et mis en suspension dans l'eau, puis décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne du sulfure d'argent insoluble et une solution acide; celle-ci, filtrée et concentrée, laisse un sirop épais se transformant peu à peu en cristaux volumineux et transparents, dont la composition est représentée par la formule

$$[Ph\theta^4H^3 \text{ ou } 1/2\,(Ph^2\theta^5\,3\,H^2\theta)]\,PhO^5\,3\,HO.$$

La solution de ces cristaux ne coagule pas le blanc d'œuf. Ils représentent un second hydrate à 3 molécules ou à 3 équivalents d'eau, pouvant échanger tout ou partie de cette eau contre une quantité équivalente d'un oxyde métallique.

Si l'échange est total, on a des sels de formule [$Ph\,O^4M^3$ ou 1/2 (Ph^2O^5 $3\,M^2\theta$)] $Ph\,O^5\,3\,MO$; s'il n'est que partiel, les sels ont pour formules :

$$[Ph\theta^4M^2H \text{ ou } 1/2\,(Ph^2O^5\,2\,M^2\theta\,.\,H^2\theta)]\,PhO^5\,2\,MO\,.\,HO,$$
$$[Ph\theta^4MH^2 \text{ ou } 1/2\,(Ph^2\theta^5\,M^2\theta\,2\,H^2\theta)]\,PhO^5MO\,2\,HO.$$

L'eau qui n'est pas remplacée par un oxyde basique subsiste dans

la composition du sel et y joue le rôle de base. Le trihydrate d'ac phosphorique est un acide tribasique, susceptible de se combiner a 3 molécules ou avec 3 équivalents de base.

L'acide à 3 molécules d'eau se forme, comme nous l'avons vu, l'hydratation ultérieure du premier; réciproquement on revient à celui par la calcination de l'acide trihydraté :

$$[Ph\theta^4H^3 - H^2\theta = Ph\theta^5H],$$
$$PhO^5\,3HO - 2HO = PhO^5HO.$$

Les sels tribasiques de formule $[Ph\theta^4MH^2]$ $PhO^5MO\,2HO$ perdent l'eau sous l'influence de la chaleur et fournissent un sel monobasique

$$[Ph\theta^4MH^2 - H^2\theta = Ph\theta^5M],$$
$$PhO^5MO\,2HO - 2HO = PhO^5MO.$$

Au lieu d'un phosphate tribasique à 2 équivalents d'eau, comme précédent, prenons un sel à 1 seul équivalent d'eau, tel que le phosph de soude dont il a été question tout à l'heure :

$$[Ph\theta^4Na^2H \text{ ou } 1/2\,(Ph^2\theta^5\,2Na^2\theta\,.\,H^2\theta)]\ PhO^5\,2NaO\,.\,HO;$$

calciné à une température suffisamment élevée, il perd son eau constitution et l'on obtient un nouveau sel, distinct de tous ceux q l'on peut préparer avec les acides mono et trihydratés :

$$[2\,(Ph\theta^4Na^2H) \text{ ou } Ph^2\theta^5\,2Na^2\theta\,.\,H^2\theta = H^2\theta + Ph^2\theta^5\,2Na^2\theta$$
$$\text{ou } Ph^2\theta^7Na^4].$$
$$PhO^5\,2NaO\,.\,HO = PhO^5\,2NaO + HO.$$

La solution de ce sel ne précipite plus en jaune le nitrate d'argen le précipité est blanc et la liqueur reste neutre :

$$[Ph^2O^7Na^4 + 4(Az\theta^5Ag) = Ph^2\theta^7Ag^4 + 4(Az\theta^5Na)],$$
$$PhO^5\,2NaO + 2\,(AzO^5AgO) = PhO^5\,2AgO + 2\,(AzO^5NaO).$$

Enfin, ce sel d'argent lavé, délayé dans l'eau et décomposé par l'h drogène sulfuré, donne une liqueur acide qui, évaporée dans le vide à la température ordinaire, fournit des cristaux de formule $[Ph^2\theta^7$ ou $Ph^2O^5\,2H^2\theta]\,PhO^5\,2HO$:

$$[Ph^2O^7Ag^4 + 2SH^2 = Ph^2\theta^7H^4 + 2\,(SAg^2)],$$
$$PhO^5\,2AgO + 2SH = PhO^5\,2HO + 2\,(SAg).$$

On obtient ainsi un troisième hydrate intermédiaire entre les de autres, contenant 2 molécules ou 2 équivalents d'eau pour 1 molécu

ou 1 équivalent d'acide anhydre. Le bihydrate, qui se comporte comme un acide bibasique, se forme encore comme terme de passage pendant l'hydratation du monohydrate ou la déshydratation du trihydrate.

En résumé, l'acide phosphorique anhydre peut s'unir à 1, à 2 ou à 3 équivalents ou molécules d'eau. Les composés inférieurs peuvent subsister en présence d'un excès d'eau, leur passage à un degré plus élevé ne s'effectuant que très lentement à froid. A chacun de ces hydrates correspondent des sels spéciaux, doués de propriétés caractéristiques. Le monohydrate ne peut fournir qu'une espèce de sels, des sels neutres : $[Ph^2\theta^5M^2\theta$ ou $Ph\theta^5M]PhO^5MO$.

Le trihydrate peut en donner trois variétés :

Sels neutres

$$[Ph^2\theta^5 3M^2\theta \text{ ou } Ph\theta^4M^3]PhO^5 3MO.$$

Sels intermédiaires

$$[Ph^2\theta^5 2M^2\theta . H^2\theta \text{ ou } Ph\theta^4M^2H]PhO^5 2MO . HO.$$

Sels acides

$$[Ph^2O^5M^2\theta\, 2H^2\theta \text{ ou } Ph\theta^4MH^2]PhO^5MO2HO.$$

Le bihydrate fournit deux séries de sels :

Sels neutres

$$[Ph^2\theta^5 2M^2\theta \text{ ou } Ph^2\theta^7M^4]PhO^5 2MO.$$

Sels acides

$$[Ph^2\theta^5M^2\theta . H^2\theta \text{ ou } Ph^2\theta^7M^2H^2]PhO^5MOHO.$$

C'est en raison de leur stabilité relative en présence d'un excès d'eau et de leur capacité spéciale de saturation vis-à-vis des bases que l'on a cru devoir distinguer ces trois hydrates par des noms particuliers, afin de bien marquer par là qu'ils se comportent comme des acides différents.

Le monohydrate est appelé acide métaphosphorique et ses sels métaphosphates, le bihydrate est appelé acide pyrophosphorique et ses sels pyrophosphates, le trihydrate est appelé acide phosphorique normal et ses sels phosphates. Aucun autre acide n'offre de caractères aussi nettement tranchés pour les diverses combinaisons qu'il forme avec l'eau.

Acide phosphorique normal, $(Ph\theta^4H^3$ ou $Ph^2O^5 3H^2\theta)PhO^5 3HO$. — On le prépare ordinairement en oxydant le phosphore par l'acide nitrique dilué. Il est très important de veiller à l'état de dilution de l'acide

nitrique ; s'il est trop concentré l'attaque est violente et peut se terminer par une explosion due au dégagement abondant de gaz; trop étendu, il agit avec une extrême lenteur. On emploie ordinairement 10 à 12 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,2 (25° Baumé) pour 1 partie de phosphore ; le tout est chauffé dans une cornue en verre spacieuse, communiquant avec un ballon condensateur (fig. 119). On a

Fig. 119. — Préparation de l'acide phosphorique.

soin de cohober de temps en temps, c'est-à-dire de reverser dans la cornue les portions distillées. Il serait plus simple de mettre celle-ci en communication avec un réfrigérant à reflux ; dans ce cas, le tube du réfrigérant devrait être assez large et s'engager directement dans le col de la cornue sur lequel il serait rodé ; la jonction par des bouchons ou par des matières organiques entraînerait des impuretés dont il ne serait plus possible de débarrasser l'acide fixe que l'on obtient.

Le phosphore étant dissous, on concentre jusqu'à un certain point, en distillant une partie de l'acide nitrique affaibli qui reste ; il se produit ordinairement à la fin de cette distillation, lorsque la température tend à s'élever, une nouvelle réaction accompagnée d'un dégagement de bioxyde d'azote et de gaz nitreux ; elle est due à la transformation en acide phosphorique d'une certaine quantité d'acide phosphoreux engendré dans la première phase. La dessiccation ne peut s'opérer jusqu'au bout dans le verre, qui finirait par être attaqué ; lorsque la seconde réaction est calmée, on verse le contenu dans une capsule en porcelaine, ou mieux en platine, en évitant d'y laisser tomber les quelques globules de phosphore qui pourraient rester inattaqués, et l'on achève d'expulser avec précaution les dernières traces d'acide nitrique. Si le phosphore employé est arsénifère, on débarrasse l'acide phosphorique de l'acide

ıieux, en étendant d'eau et en précipitant par l'hydrogène sulfuré, ı avoir préalablement expulsé tout l'acide azotique. Au lieu de phos- e, on oxyde avec avantage par l'acide nitrique la matière sirupeuse ée par la combustion lente du phosphore au contact de l'air humide; ›rps est ou un mélange d'acides phosphoreux et phosphorique ou combinaison intermédiaire (voyez *Acide phosphatique*).

ı cendre d'os ou phosphate tribasique de chaux peut servir directe- ı à la préparation de l'acide phosphorique normal, sans qu'on soit ;é de passer préalablement par le phosphore. Cependant l'opération, semble simple en théorie, puisqu'il ne s'agit que d'enlever la chaux · la remplacer par de l'eau, offre quelques difficultés pratiques. Si traite la cendre d'os par une quantité d'acide sulfurique dilué équi- nte à la chaux du phosphate, le liquide séparé par filtration du sul- de chaux contiendra, outre l'acide phosphorique, de la chaux et de ide sulfurique et représentera un mélange de phosphate acide de ux $[Ph^2O^5Ca_{\prime\prime}O2H^2O]$ et d'acide sulfurique ou, si l'on veut, d'acide osphorique et de sulfate de chaux resté en solution. Par la concen- tion, il se sépare bien encore du sulfate de chaux, mais il arrive ı moment où l'acide sulfurique se dégage en vapeurs, en laissant un idu de phosphate acide. On arrive à éliminer toute la chaux et l'acide lfurique, en précipitant par une proportion suffisante d'alcool. Le quide filtré est additionné de petites quantités de phosphate triba- que ou d'acide sulfurique, suivant qu'il contient encore de l'acide lfurique ou de la chaux non précipités. Une fois ce résultat atteint, ne reste plus qu'à distiller l'alcool.

Il vaut mieux convertir le phosphate tricalcique des os en phosphate plomb ou en phosphate de baryte, sels insolubles que l'on décompose suite, soit par l'hydrogène sulfuré, soit par l'acide sulfurique étendu, ployé en proportion convenable et équivalente. On dissout à cet effet cendre d'os dans aussi peu d'acide azotique étendu que possible et précipite la liqueur par l'acétate de plomb. Ou bien on arrose la ıdre d'os pulvérisée de 4 parties d'eau et de 1 partie d'acide chlor- ırique concentré (densité $=1,18$); la solution décantée est addi- ınée d'une solution bouillante de 1,5 partie de sulfate de soude ıydre. La liqueur filtrée et séparée du sulfate de chaux est neutralisée · le carbonate de soude, filtrée de nouveau et enfin précipitée par le orure de baryum. Le précipité de phosphate barytique bien lavé est uite mis en digestion avec une proportion strictement équivalente cide sulfurique étendu (1 partie d'acide concentré étendu de 4 parties au pour 1 partie de cendre d'os environ); on filtre et on concentre, ès avoir constaté l'absence de la baryte et de l'acide sulfurique dans liqueur, au moyen d'additions d'acide sulfurique et de chlorure de

baryum faites sur des prises d'essai. Si l'un ou l'autre de ces réactifs donne encore un trouble, on ajoutera au liquide soit un peu d'acide sulfurique, soit un peu de phosphate barytique tenu en réserve.

On peut aussi évaporer le produit de la réaction du perchlorure de phosphore sur l'eau jusqu'à expulsion complète de l'acide chlorhydrique formé.

L'acide phosphorique concentré, à une température qui ne doit pas dépasser 150°, se présente sous la forme d'une masse sirupeuse épaisse, incolore et transparente, qui finit par se prendre complètement en gros cristaux prismatiques d'hydrate $[Ph^2O^5 3H^2O$ ou $PhO^4H^3]PhO^5 3HO$. Ils perdent de l'eau à 213° en se convertissant en acide pyrophosphorique, puis à une température plus élevée en acide métaphosphorique. Sa saveur est franchement et fortement acide ; il est déliquescent et très soluble dans l'eau.

La chaleur de formation du trihydrate pour 1 molécule PhO^4H^3, à partir de l'acide anhydre et de l'eau liquide, est égale à 17 160 calories (Thomsen).

Acide pyrophosphorique. — L'hydratation partielle de l'acide monohydraté ou la décomposition ménagée de l'acide normal le fournissent difficilement pur et exempt des deux hydrates extrêmes. Le procédé le plus avantageux pour l'isoler consiste à calciner le phosphate de soude du commerce pour le transformer en pyrophosphate de soude. Celui-ci est dissous dans l'eau et précipité par de l'acétate de plomb ; le précipité de pyrophosphate de plomb est bien lavé, délayé dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré ; on filtre et on concentre dans le vide à la température ordinaire :

$$[Ph^2O^5 2Pb_nO \text{ ou } Ph^2O^7Pb_n^2 + 2SH^2 = Ph^2O^5 2H^2O + 2SPb_n],$$
$$PhO^5 2PbO + 2SH = PhO^5 2HO + 2SPb.$$

D'après M. Peligot, on obtient ainsi des cristaux offrant la composition de l'acide bihydraté.

Acide métaphosphorique, $[Ph^2O^5H^2O$ ou $PhO^3H]PhO^5HO$. — On l'obtient facilement sous la forme d'une masse vitreuse, transparente, en calcinant au rouge sombre soit le résidu de l'évaporation des solutions des deux autres hydrates, soit le phosphate d'ammoniaque. Il faut dans cette opération éviter la présence des poussières organiques, qui noircissent le produit.

Le phosphate d'ammoniaque se forme directement avec la cendre d'os en dissolvant celle-ci dans l'acide sulfurique étendu comme dans la préparation du phosphate acide de chaux. La solution est précipitée par l'ammoniaque et par le carbonate d'ammoniaque, filtrée et évaporée à sec

L'acide métaphosphorique est soluble dans l'eau et attire l'humidité de l'air. Une température élevée ne le décompose pas et il peut être volatilisé sans perdre de l'eau. Les travaux de Graham, Fleitmann et Henneberg et de Maddoll tendent à établir l'existence de plusieurs variétés d'acide métaphosphorique, que l'on peut envisager comme des polymères du précédent. Les différences sur lesquelles sont basées ces distinctions découlent surtout de l'examen des sels; nous en parlerons plus avantageusement à l'article *Métaphosphates*.

Analyse. — La composition de l'acide anhydre a été établie directement, en faisant passer de l'oxygène sec sur un poids connu de phosphore rouge contenu dans un tube de verre que l'on chauffe; on détermine l'augmentation de poids. Elle se déduit encore de la composition du perchlorure de phosphore, qui se change nettement, au contact de l'eau, en acide phosphorique hydraté et en acide chlorhydrique. La réaction ne peut donc être exprimée que par une équation de la forme

$$Ph^2Cl^{2x} + x(H^2O) + Aq = Ph^2O^xAq + 2xClH.$$

La détermination de l'eau contenue dans les divers hydrates se fait en ajoutant un excès pesé de litharge finement pulvérisée à un poids connu du corps dissous dans l'eau ; on évapore à sec, on calcine et on pèse le résidu. Ce dernier poids, diminué de celui de l'oxyde de plomb, donne l'acide anhydre contenu dans l'hydrate employé.

Au point de vue des recherches analytiques, nous ferons observer que les divers hydrates se distinguent les uns des autres par les caractères précédemment indiqués et qu'ils peuvent toujours être ramenés par une ébullition suffisamment prolongée à l'état d'acide normal. Celui-ci se reconnaît aisément au moyen des réactions suivantes : Introduit en petites quantités dans un mélange bouillant d'acide nitrique et de molybdate d'ammoniaque, il donne une coloration jaune, puis un dépôt cristallin jaune de phosphomolybdate d'ammoniaque. Cette réaction, très sensible, est précieuse, puisqu'elle permet d'opérer en liqueur acide. L'acide phosphorique normal, neutralisé par l'ammoniaque, donne avec le sulfate de magnésie additionné de sel ammoniac un précipité grenu, cristallin, de phosphate ammoniaco-magnésien. Si l'on évapore à sec une solution d'acide phosphorique neutralisée par la soude carbonatée et si l'on chauffe le résidu calciné avec un fragment de magnésium ou de de sodium, la masse refroidie et humectée avec l'haleine développe l'odeur caractéristique de l'hydrogène phosphoré (odeur d'ail). Pour les autres réactions et le dosage, nous renvoyons à l'article *Phosphates*.

Acide phosphoreux, $[Ph^2O^3]\,PhO^3$, et acide hypophosphorique, $[Ph^2O^4]\,PhO^5$.

L'acide phosphoreux anhydre n'offre que peu d'intérêt; il prend naissance par la combustion ménagée du phosphore au contact de l'air sec. Dans un tube en verre, contenant une nacelle avec du phosphore que l'on enflamme, on fait circuler un courant d'air desséché, assez lentement pour éviter la production d'acide phosphorique. Le résultat de la combustion se dépose un peu plus loin sous la forme de flocons blancs, semblables à ceux de l'acide phosphorique, mais s'en distinguant par la faculté de brûler au contact de l'oxygène lorsqu'on chauffe. Il est avide d'eau et déliquescent.

L'*hydrate d'acide phosphoreux* a pour formule $[Ph^2O^3 3H^2O$ ou $PhO^3H^3]\,PhO^3 3HO$, lorsqu'il est amené au maximum de concentration, par évaporation dans le vide sec, à la température ordinaire. Il constitue alors une masse cristalline, déliquescente, fusible à 74°. Le meilleur procédé pour préparer l'hydrate d'acide phosphoreux consiste à décomposer par l'eau le trichlorure de phosphore :

$$\left[\begin{array}{c} 2(PhCl^3) + 3H^2O + Aq = 6ClH + Ph^2O^3Aq \\ \text{ou } PhCl^3 + 3H^2O = 3ClH + PhO^3H^3, \end{array}\right]$$
$$PhCl^3 + 3HO + Aq = 3ClH + PhO^3Aq.$$

Lorsque le chlorure de phosphore a disparu, on évapore la solution pour expulser l'acide chlorhydrique, et l'on abandonne la liqueur dans le vide au-dessus de deux vases contenant, l'un de la chaux pour absorber les dernières traces d'acide chlorhydrique, l'autre de l'acide sulfurique.

On fait quelquefois passer du chlore à la surface du phosphore fondu sous l'eau; mais on est moins sûr d'éviter la production d'acide phosphorique.

Par l'oxydation lente du phosphore au contact de l'air humide, on obtient une solution sirupeuse, très riche en acide phosphoreux mélangé d'acide phosphorique. L'expérience est conduite de la manière suivante : Des bâtons de phosphore, de 4 à 5 millimètres de diamètre, sont placés dans des tubes un peu plus larges, ouverts par en haut et effilés à la partie inférieure. Ceux-ci sont disposés dans un entonnoir dont la douille s'engage dans un flacon reposant sur une assiette contenant de l'eau; le tout est recouvert d'une cloche ouverte par le haut et latéralement, afin de permettre le renouvellement de l'air qui se sature d'humidité au contact de la couche d'eau. On abandonne l'appareil (fig. 120) à lui-même et on trouve au bout d'un certain temps les bâtons

phosphore fortement corrodés, tandis qu'il s'est réuni au fond du con une liqueur sirupeuse acide. Ce produit, considéré pendant quel-

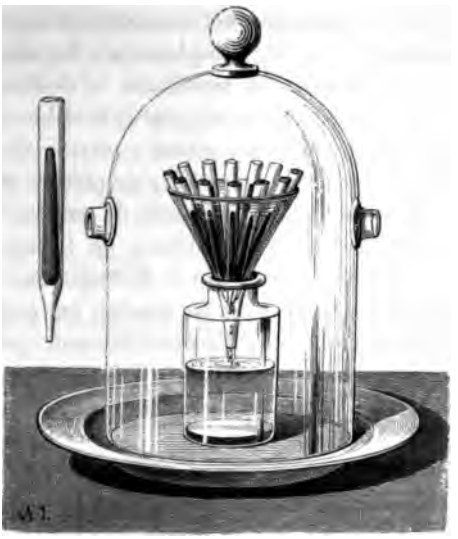


Fig. 120. — Préparation de l'acide phosphatique.

que temps comme un acide spécial du phosphore, intermédiaire entre l'acide phosphoreux et l'acide phosphorique et ayant une composition représentée par la formule [Ph^2O^4Aq], portait le nom *acide phosphatique*,

$$2\,Ph^2O^4 = Ph^2O^5 + Ph^2O^3;$$

on n'a voulu y voir ensuite qu'un mélange d'acides phosphorique et phosphoreux hydratés, formés simultanément par l'oxydation lente. Dans ces derniers temps, M. Ph. Salzer (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXXVII, p. 322) est revenu sur cette question. Ses expériences tendent à établir la réalité de l'existence d'un acide intermédiaire du phosphore, auquel il donne le nom d'*acide hypophosphorique*, avec la formule Ph^2O^4 pour le corps supposé anhydre. L'acide hypophosphorique contenu dans le liquide serait le produit de l'oxydation à l'air de l'acide phosphoreux hydraté. On le sépare à l'état de sel de soude acide,

$$[Ph^2O^4Na^2O\,H^2O\ 1{,}5\,H^2O \text{ ou } PhO^3NaH + 3H^2O]\,PhO^4NaO\,HO + 3HO,$$

peu soluble et susceptible d'être purifié facilement par cristallisation. La solution d'hypophosphate de soude est précipitée par l'acétate de plomb ; le sel de plomb insoluble est lavé, mis en suspension dans l'eau et dé-

composé par l'hydrogène sulfuré; puis on concentre le liquide filtré à l'ébullition d'abord, et finalement dans le vide sec à la température ordinaire.

Les réactions de l'acide hypophosphorique seraient intermédiaires entre celles des acides phosphoreux et phosphorique. Sa solution est inaltérable à l'air; les acides étendus et bouillants le dédoublent en acides phosphoreux et phosphorique. L'eau oxygénée, le chlore, l'iode, le chromate de potasse seraient sans action, même à chaud (?); il en serait de même des sels mercuriques, des sels d'or, de platine et d'argent, ainsi que des agents réducteurs. Le permanganate de potasse oxyderait facilement l'acide hypophosphorique, en présence de l'acide sulfurique. Le principal caractère de cet acide, celui qui le distingue des acides phosphoreux et phosphorique mélangés, est de donner un précipité cristallin dans une solution saturée et froide d'acétate de soude, précipité composé de fines aiguilles ou de tables hexagonales. Il précipite en blanc l'eau de chaux et l'eau de baryte, mais non les solutions des sels de chaux et de baryte.

Propriétés chimiques de l'acide phosphoreux hydraté. — L'acide phosphoreux hydraté est décomposé par la chaleur; il se forme de l'hydrogène phosphoré et de l'acide phosphorique :

$$[4(\mathrm{Ph\,O^3H^3}) = \mathrm{PhH^3} + 3\,\mathrm{Ph\,O^5H^3}],$$
$$4(\mathrm{Ph\,O^3\,3\,HO}) = \mathrm{PhH^3} + 3(\mathrm{Ph\,O^5\,3\,HO}).$$

Ses caractères les plus tranchés dérivent de la facilité avec laquelle il réduit certains composés, notamment les sels d'or, d'argent, de mercure dont il sépare le métal, l'acide sulfurique qu'il réduit en acide sulfureux. Les sels cuivriques ne sont pas désoxydés par lui, ce qui le distingue de l'acide hypophosphoreux, qui possède des propriétés réductrices analogues, mais qui précipite de l'hydrure de cuivre lorsqu'il est mis en présence d'une solution de sulfate de cuivre.

D'après H. Rose, le permanganate de potasse n'agit que difficilement sur l'acide phosphoreux. L'hydrogène naissant, tel qu'il se dégage d'un appareil à hydrogène contenant du zinc et de l'acide sulfurique, réduit l'acide phosphoreux et le convertit en hydrogène phosphoré :

$$[\mathrm{Ph\,O^3H^3} + \mathrm{H^6} = \mathrm{PhH^3} + 3\,\mathrm{H^2O}],$$
$$\mathrm{Ph\,O^3\,3\,HO} + \mathrm{H^6} = \mathrm{PhH^3} + 6\,\mathrm{HO}.$$

On utilise cette réaction pour la recherche du phosphore, la flamme de l'hydrogène prenant alors une coloration verte qui, au spectroscope, présente nettement le spectre primaire du phosphore.

Avec le brome en excès, on obtient de l'acide bromhydrique, du bro-

ure de phosphore et de l'acide phosphorique normal :

$$4PhO^2H^3 + Br^6 = 3PhO^4H^3 + 3BrH + PhBr^3.$$

Ces divers caractères, joints à ceux de l'acide phosphorique produit r oxydation, permettent de déceler facilement la présence de ce ps.

La composition de l'acide phosphoreux se déduit de celle du trichlo- e dont l'action sur l'eau, ne donnant que de l'acide phosphoreux et l'acide chlorhydrique, ne peut être représentée que par une équation la forme

$$Ph^2Cl^{2x} + x(H^2O) + Aq = 2xClH + Ph^2O^xAq.$$

x étant égal à 3, l'acide phosphoreux doit être Ph^2O^3 (voyez *Phos- tes*).

L'acide phosphoreux déshydraté n'échange que 2 molécules ou 2 équi- ents d'eau contre une quantité équivalente de base ; il est bibasique les phosphites ont pour formules

$$[PhO^3M^2HAq \text{ ou } Ph^2O^3 2M^2O . H^2O . Aq]\ PhO^3 2MO . HOAq,$$

encore

$$[PhO^3MH^2Aq \text{ ou } Ph^2O^3M^2O . 2H^2O . Aq]\ PhO^3MO2HO . Aq$$

ur les phosphites acides. Il reste toujours de l'eau de constitution n remplacable.

Acide hypophosphoreux, $[PhO^2H^3$ ou $Ph^2O\ 3H^2O]$ $PhO\ 3HO$.

Il n'est connu qu'à l'état d'hydrate, constituant soit un liquide siru- eux, incristallisable et fortement acide, que l'on prépare en décompo- nt par une quantité équivalente d'acide sulfurique l'hypophosphite de aryte et en concentrant le liquide filtré (on peut aussi décomposer l'hypo- hosphite de plomb par l'hydrogène sulfuré), soit une masse cristalline usible à 17°,4. L'hypophosphite de baryte se forme par l'action ména- ée, à chaud et à l'abri de l'air, du phosphore sur une solution d'hydrate le baryte ; il se dégage de l'hydrogène phosphoré. On a

$$[8Ph + 3Ba_{''}H^2O^2 + 6H^2O = 3(Ph^2O\,Ba_{''}O . 2H^2O) + 2(PhH^3)],$$
$$4Ph + 3BaOHO + 6HO = 3(PhOBaO2HO) + PhH^3.$$

orsque le phosphore est dissous, on filtre pour séparer le phosphate e baryte insoluble qui a pu se produire en même temps ; l'excès de aryte est précipité par un courant d'acide carbonique. Dans le liquide

filtré et chaud on ajoute peu à peu de l'acide sulfurique étendu, tant qu'il se sépare un précipité insoluble de sulfate barytique, en ayant soin de ne pas en mettre un excès ; on filtre et on concentre.

Thomsen, qui a obtenu le premier l'acide hypophosphoreux cristallisé (*Berichte der deut. chem. Gesellsch.*, t. VII, p. 994, 1874), prescrit d'opérer de la manière suivante : On dissout dans environ 5 litres d'eau 285 grammes d'hypophosphite de baryte pur [$Ph^2O.Ba_2O.2H^2O + H^2O$] et l'on ajoute 98 grammes d'acide sulfurique monohydraté [SO^4H^2] préalablement étendu de 3 à 4 fois son poids d'eau. On agite et on laisse reposer pendant 24 heures ; le liquide clair est décanté et évaporé rapidement à l'ébullition, dans une capsule en porcelaine, jusqu'à 1/10 du volume primitif. A ce moment on continue l'évaporation dans un vase en platine chauffé avec précaution. Un thermomètre dont la boule est immergée dans le liquide permet de suivre l'opération et de la régler. La température doit s'élever peu à peu jusqu'à 105° ; il se produit généralement alors un léger précipité que l'on sépare par filtration ; la concentration est continuée jusqu'à 130° et même jusqu'à 138° ; on maintient à ce point pendant une dizaine de minutes, puis on verse l'acide sirupeux dans un flacon bouché et on laisse refroidir. Sous cette forme il contient 98 pour 100 d'acide hypophosphoreux trihydraté et 2 pour 100 d'acides phosphorique et phosphoreux. Vers 0°, le liquide se prend facilement en une masse cristalline blanche, composée de larges feuillets fusibles à 17°,4, offrant à un haut degré le phénomène de la surfusion grâce auquel on a pu si longtemps le considérer comme incristallisable.

Cet acide est doué de propriétés réductrices tout aussi marquées que l'acide phosphoreux. Il sépare le métal des sels d'or, d'argent, de mercure ; avec le bichlorure de mercure il commence par donner du calomel. Le permanganate l'oxyde en donnant de l'acide phosphorique ; l'oxygène libre se comporte de même ; l'acide sulfurique à chaud fournit un dépôt de soufre et un dégagement d'acide sulfureux. Tous ces caractères lui sont communs avec l'acide phosphoreux, moins le dépôt de soufre produit dans l'acide sulfurique ; mais la réaction caractéristique de l'acide hypophosphoreux est la manière dont il se comporte avec le sulfate de cuivre. Une solution de ce sel mélangée à un excès d'acide hypophosphoreux chauffée à 60° donne un précipité rouge, soluble dans l'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène (Wurtz). Ajoutons que la plupart de ses sels sont solubles ; ainsi le sont les hypophosphites de baryte, de chaux, etc., tandis que les phosphites correspondants sont insolubles. La composition de cet acide se déduit de celle des hypophosphites et de la quantité d'acide phosphorique qu'il peut fournir à l'oxydation, joint à la dose d'oxygène utilisée pour cette transformation. Cette dernière

est facile à déterminer au moyen d'une solution normale d'hy-
ganate de potasse.

le hypophosphoreux, qui a pour formule [$Ph\Theta^2H^3$ ou $Ph^2\Theta 3H^2\Theta$]
O, n'est cependant que monobasique et ne peut échanger que
ule ou que 1 équivalent d'eau contre une proportion équivalente
; le reste de l'eau se maintient dans le sel sous la forme d'eau
itution. Les hypophosphites ont donc pour formule [$Ph\Theta^2H^2M$
$)M^2\Theta 2H^2\Theta$. Aq] $PhO2HO$. $MOAq$.

des trois acides du phosphore, $Ph^2\Theta^5 3H^2\Theta$, $Ph^2\Theta^5 3H^2\Theta$,
$H^2\Theta$, le premier peut donner des sels tribasiques, le second ne
ue des sels bibasiques ou monobasiques, le troisième ne fournit
sels monobasiques. Plus la proportion d'oxygène fixée au
re augmente, plus l'eau combinée peut être facilement remplacée
oxyde, par voie de double décomposition. Un fait analogue s'ob-
ns la série d'oxydation du soufre ; nous avons vu, en effet, que
cide hydrosulfureux $S\Theta^2H^2$ ou $S\Theta H^2\Theta$ on ne peut remplacer
eul des deux atomes d'hydrogène par un métal.

réunissons ici en tableau les données thermiques relatives aux
u phosphore, telles qu'elles ont été déterminées par M. Thom-
constituants non combinés qui concourent à la formation du
sont, comme toujours, séparés par des points.

		Point de fusion.	Chaleur de fusion.
osphorique normal.	[$Ph\Theta^4H^3$]	38°,6	2520 calories.
osphoreux.	[$Ph\Theta^3H^3$]	70°,1	3070 —
pophosphoreux.	[$Ph\Theta^2H^3$]	17°,4	2400 —

CHALEUR DE DISSOLUTION.

		Acide cristallisé.	Acide fondu.
osphorique normal.	[$Ph\Theta^4H^3$. Aq]	+ 2690	+ 5210 calories.
osphoreux.	[$Ph\Theta^3H^3$. Aq]	— 130	+ 2940 —
pophosphoreux.	[$Ph\Theta^2H^3$. Aq]	— 200	+ 2200 —

CHALEUR DE FORMATION A PARTIR DES ÉLÉMENTS.

ristallisés.	[$Ph . \Theta^4 . H^3$]	302500 calories.
	[$Ph . \Theta^3 . H^3$]	227680 —
	[$Ph . \Theta^2 . H^3$]	139950 —
ondus.	[$Ph . \Theta^4 . H^3$]	300040 —
	[$Ph . \Theta^3 . H^3$]	224610 —
	[$Ph . \Theta^2 , H^3$]	137550 —
issous.	[$Ph . \Theta^4 . H^3 . Aq$]	305250 —
	[$Ph . \Theta^3 . H^3 . Aq$]	227550 —
	[$Ph . \Theta^2 . H^3 . Aq$]	139750 —

eut calculer d'après ces nombres :

/2 [$Ph^2 . \Theta^5 . 3H^2\Theta$ cristallisé].	+ 199000
/2 [$Ph^2 . \Theta^5 . 3H^2\Theta$ —].	+ 124180
/2 [$Ph^2 . \Theta . 3H^2\Theta$ —].	+ 36450

En admettant par conséquent que la formation des hydrates à 3 molécules d'eau dégage à peu près la même quantité de chaleur, on voit que pour chaque atome d'oxygène en plus, d'un acide à l'autre, il y a environ 80 000 calories de dégagées.

Oxyde de phosphore.

L'existence d'un oxyde de phosphore, jaune ou rouge, a été signalée par divers auteurs, Pelouze, Le Verrier, Marchand et Benckiser; mais la plupart du temps il apparaît dans les conditions qui peuvent donner lieu à la production du phosphore rouge; cette modification n'étant pas connue des chimistes qui se sont occupés de cette question, il y a lieu de croire avec Schrœtter que, dans beaucoup de cas, l'oxyde de phosphore observé était du phosphore rouge souillé d'acide phosphorique. La chose est très probable en ce qui touche le produit obtenu dans la combustion du phosphore dans l'oxygène, sous l'eau ou sous l'influence du protoxyde d'azote.

Les indications de Le Verrier sont plus probantes. D'après l'illustre astronome, qui a débuté, comme on le voit, dans la carrière scientifique par des recherches de chimie, une solution de phosphore dans le trichlorure de phosphore, abandonnée au contact de l'air, dépose des croûtes jaunes, solubles en jaune dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther et précipitables par cet agent.

Quand on chauffe la solution aqueuse, il se dépose un hydrate de sous-oxyde $[Ph^4O . 2H^2O]\,Ph^2O . 2HO$ en flocons jaunes, qui se transforment par la dessiccation dans le vide en une poudre cristalline, renfermant $[Ph^4O]\,Ph^2O$.

M. A. Gautier a publié récemment (*Comptes rendus des séances de l'Association française*, 1873) des recherches sur des oxydes jaunes de phosphore obtenus dans diverses conditions et renfermant en outre de l'hydrogène.

Dans la réaction de l'acide phosphoreux sur le trichlorure de phosphore à 80° on obtient un composé de formule $[Ph^4HO]\,Ph^4HO^2$, insoluble dans tous les dissolvants du phosphore, inflammable à 200° et par le choc et se décomposant à 265° avec production d'hydrogène phosphoré. Il est probable que ce corps est identique avec le produit de Le Verrier. Par l'action de l'eau chaude sur l'iodure de phosphore, on voit se séparer un autre composé jaune serin, peu oxydable, de formule Ph^5H^3O.

Le phosphore existe probablement dans ces composés sous sa modification amorphe.

Chlorures et oxychlorures de phosphore ; bromures, iodures, fluorures de phosphore.

Le phosphore s'unit facilement aux éléments halogènes, avec dégage ent de chaleur. Les produits peuvent varier dans leur composition ivant les proportions des substances mises en présence ; ils appartien- nt aux types PhR^3, PhR^5, PhR^4; généralement volatils, ils se décom- sent par l'eau en donnant des hydracides et un hydrate d'acide.

On connaît deux chlorures : le protochlorure ou trichlorure $PhCl^3$ et perchlorure ou pentachlorure $PhCl^5$: ainsi que trois oxychlorures hCl^3O] $PhCl^3O^2$, [$PhClO^2$] $PhClO^4$, [$Ph^2Cl^4O^3$] $PhCl^2O^3$, qui repré- ntent de l'acide phosphorique dont une partie de l'oxygène est rem- acée par une quantité équivalente de chlore, dans le rapport de 8 d'oxy- ne à 35,5 de chlore.

Les chlorures de phosphore ont une importance assez marquée, à use de leurs applications dans les réactions de la chimie organique.

Trichlorure de phosphore, $PhCl^3$.

On le prépare très facilement en dirigeant un courant de chlore sec r du phosphore en excès et en distillant.

Pour opérer sans danger, on fond du phosphore dans une cornue tu- ilée sous une couche de protochlorure de phosphore de quelques cen- nètres d'épaisseur et l'on fait arriver à la surface du liquide un ra- de courant de chlore sec, en chauffant assez au bain-marie pour main- nir le trichlorure au même niveau. De cette façon le gaz n'est pas direc- ment en contact avec le phosphore et ne provoque pas d'incandescence ouvant amener la rupture du vase ; il est absorbé par le protochlorure, e convertit en partie en perchlorure que le phophore sous-jacent ramène ncessamment à l'état de protochlorure. La cornue est reliée à un bal- lon tubulé à long col muni d'un tube droit et refroidi pour condenser les vapeurs de trichlorure.

Le chlore se prépare dans une petite tourie en grès chauffée au bain- marie et doit être bien desséché sur de l'acide sulfurique et sur du chlo- rure de calcium, avant d'atteindre le tube adducteur qui le conduit dans la cornue au phosphore. Le protochlorure condensé dans le ballon est redistillé avec soin pour séparer le phosphore entraîné qu'il tient en solution.

C'est un liquide incolore, fumant à l'air, d'une odeur forte et irri- tante. Densité à $0^\circ = 1,6125$. Sa densité de vapeur correspond à 2 vo- lumes pour $PhCl^3$. Il bout à 78° (Dumas), 73,8 (Regnault). Avec l'eau

il donne de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphoreux :

$$[PhCl^3 + 3H^2O = PhO^3H^3 + 3ClH],$$
$$PhCl^3 + 6HO = PhO^3 3HO + 3ClH.$$

Comme beaucoup de chlorures d'acides, il réagit sur un grand nombre de corps, acides hydratés, sels, etc. ; les phénomènes de double échange qui ont lieu trouveront leur place dans l'histoire des divers corps qui sont susceptibles d'être modifiés par lui.

Perchlorure ou pentachlorure de phosphore, $PhCl^5$.

Il se forme par la combinaison d'un excès de chlore avec le phosphore ou avec le trichlorure.

On introduit dans un grand ballon de 2 à 3 litres de capacité 500 grammes environ de protochlorure liquide. Le ballon, qui doit être immergé en partie dans de l'eau, est incliné sous un angle de 45°. On fait arriver à la surface du liquide un courant de chlore, au moyen d'un gros tube pénétrant à frottement très doux dans un bouchon percé qui ferme le ballon et empêche l'accès de l'air humide. L'extrémité libre et externe de ce tube est étirée en olive pour recevoir le caoutchouc qui le relie à l'appareil de chlore sec. Pour éviter que le gros tube adducteur ne puisse glisser dans le liège qui le maintient mollement et venir briser le fond du ballon, on le retient à une hauteur déterminée par un renflement soufflé, ne lui permettant pas de s'enfoncer au delà d'une certaine limite. Pendant que le chlore pénètre dans le ballon où il est rapidement absorbé, on tourne celui-ci afin d'humecter ses parois avec du trichlorure. Peu à peu elles se couvrent d'une croûte de plus en plus épaisse de perchlorure. Lorsque le liquide paraît avoir disparu complètement, on cesse de refroidir ; enfin le chlore refusant d'être absorbé, on peut facilement détacher les croûtes et les exposer encore quelque temps à l'action du gaz. Il convient toujours, pour avoir du perchlorure pur, de le chauffer quelque temps à 80° dans un courant d'air sec qui entraîne les dernières traces de trichlorure ou d'oxychlorure.

C'est un corps solide, cristallin, jaune clair, à odeur forte et irritante ; ses vapeurs attaquent les yeux. Il se volatilise déjà un peu au-dessous de 100° et distille vers 145°, mais en se décomposant en chlore et en trichlorure. Il ne peut être fondu à 180° que si on le soumet à une légère pression ; il est soluble dans le trichlorure de phosphore, l'oxychlorure de phosphore et le sulfure de carbone, dissolvants au sein desquels il peut cristalliser.

Lorsqu'on prend la densité de vapeur du perchlorure à une tempéra-e suffisamment éloignée de 148°, vers 300°, on trouve qu'elle corres-ıd à 4 volumes pour la formule $PhCl^5$. On admet aujourd'hui comme bli, grâce aux recherches de M. Wurtz, que la vapeur de perchlorure ne température élevée n'est plus qu'un mélange de volumes égaux de ıre et de protochlorure de phosphore :

$$PhCl^5 = PhCl^3\ (2\ vol) + Cl^2\ (2\ vol.).$$

te manière de voir s'accorde du reste avec la coloration jaune de plus plus intense, jusqu'à une certaine limite, que prend la vapeur de per-ıcrure lorsqu'on élève la température, comme l'ont montré les expé-ıces de M. Deville. Le lecteur trouvera l'intéressant Mémoire de Wurtz sur cette importante question de philosophie chimique dans le ımier volume des *Comptes rendus de l'Association française*, Bor-ıux, 1872, p. 426. Nous ne pourrions en rendre compte ici sans p nous détourner de notre sujet.

ıns beaucoup de réactions le perchlorure de phosphore se comporte ıme une combinaison de chlore et de protochlorure ; ce qui revient ire que l'union des 2 atomes excédants de chlore est moins intime ı celle des 3 atomes du trichlorure.

'est ainsi qu'une dose limitée d'eau fournit de l'oxychlorure par la etitution de Θ ou O^2 à Cl^2 :

$$PhCl^5 \text{ ou } PhCl^3 . Cl^2 + H^2\Theta \text{ ou } H^2O^2 = 2ClH + PhCl^3\Theta \text{ ou } PhCl^3O^2.$$

De même, l'acide iodhydrique fournit de l'acide chlorhydrique, de ıde et du protochlorure :

$$[PhCl^3Cl^2 + 2HI = 2ClH + I^2 + PhCl^3].$$

Beaucoup de métaux commencent par éliminer Cl^2 avec production ıı chlorure métallique; le protochlorure de phosphore devient libre ı s'unit au chlorure métallique :

$$PhCl^3 . Cl^2 + Na^2 = 2ClNa + PhCl^3,$$
$$PhCl^3 . Cl^2 + Pt = PtCl^2 . PhCl^3.$$

Le sélénium agit comme le sodium :

$$PhCl^3 . Cl^2 + Se^2 = PhCl^3 + Se^2Cl^2.$$

n grand nombre d'acides anhydres échangent une partie de leur oxy-ène contre les 2 atomes de chlore du perchlorure. La réaction sur ıcide sulfurique, l'acide sulfureux et l'acide phosphorique anhydres

peuvent servir d'exemples pour ces doubles décompositions :

$$S\Theta^2 + PhCl^3.Cl^2 = S\Theta Cl^2 + PhCl^3\Theta,$$
$$S\Theta^3 + PhCl^3.Cl^2 = S\Theta^2Cl^2 + PhCl^3\Theta,$$
$$Ph^2\Theta^5 + 3(PhCl^3.Cl^2) = 5(PhCl^3\Theta).$$

Avec les acides hydratés, les alcools et les sels, il se forme égale de l'oxychlorure de phosphore, de l'acide chlorhydrique ou un chlo métallique et un chlorure d'acide ou de radical alcoolique :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6\Theta} + PhCl^3Cl^2 = ClH + \underset{\text{Chlorure d'éthyle.}}{C^2H^5Cl} + PhCl^3\Theta,$$
$$\underset{\text{Acétate de soude.}}{C^2H^3Na\Theta^2} + PhCl^3Cl^2 = ClNa + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{C^2H^3\Theta Cl} + PhCl^3\Theta,$$
$$\underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4\Theta^2} + PhCl^3Cl^2 = ClH + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{C^2H^3\Theta Cl} + PhCl^3\Theta.$$

Le perchlorure de phosphore s'unit à un certain nombre de chlo métalliques.

L'*analyse* de ce corps, ainsi que celle du trichlorure, s'effectue lement ; on en décompose un poids connu dans l'eau et on dose cessivement l'acide chlorhydrique et l'acide phosphorique formés. le cas du trichlorure, il est nécessaire de transformer préalablem cide phosphoreux en acide phosphorique, par oxydation au moy l'acide azotique.

Oxychlorures de phosphore.

On en connaît trois, qui représentent du perchlorure de phosph dans lequel une proportion plus ou moins grande de chlore est rempla par de l'oxygène dans le rapport de $O = 8$ à $Cl = 35,5$.

L'*oxychlorure de M. Wurtz*, $PhCl^3\Theta$ ou $PhCl^3O^2$, se forme par l' tion d'une quantité limitée d'eau sur le perchlorure, ou encore par c de ce dernier corps sur les acides borique, oxalique ou benzoïque dratés, ou encore par l'action de l'oxygène sec sur le perchlorure :

$$PhCl^5 + H^2\Theta \text{ ou } H^2O^2 = PhCl^3\Theta \text{ ou } PhCl^3O^2 + 2ClH,$$
$$PhCl^5 + \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4} = PhCl^3\Theta + 2ClH + CO + CO^2,$$
$$\underset{\text{Acide borique.}}{Bo^2O^3.3H^2O} + 3PhCl^5 = Bo^2\Theta^3 + 6ClH + 3PhCl^3\Theta.$$

Liquide incolore, fumant à l'air, à odeur forte et irritante. Den 1,7 à 12°. Il bout à 110°, et se solidifie à — 10° en cristaux fi bles à — 1°,5.

Il réagit sur l'eau et les alcools, en donnant de l'acide phosphori

draté et de l'acide chlorhydrique ou des chlorures à radicaux alcooliques.

L'*oxychlorure*, $PhClO^2$ ou $PhClO^4$, s'obtient par l'action, à 200°, de l'oxychlorure précédent sur l'acide phosphorique anhydre :

$$PhCl^3O + Ph^2O^5 = 3\,(PhClO^2).$$

Masse sirupeuse transparente.

L'*oxychlorure*, $PhCl^2O^{1,5}$ ou $Ph^2Cl^4O^3$, est un liquide incolore, fumant, bouillant de 210 à 215°, formé par l'action de l'acide hypoazotique sur le trichlorure de phosphore.

Chlorobromure de phosphore, $PhCl^2Br^3$.

Composé instable formé par l'action directe du brome sur le trichlorure.

Sulfochlorure de phosphore de Sérullas, $PhCl^3S$ ou $PhCl^2S^3$.

Liquide incolore, à odeur vive et irritante, bouillant à 124°, décomposable par l'eau. Il prend naissance par l'action du perchlorure sur l'hydrogène sulfuré, le sulfure d'antimoine, le sulfure de carbone :

$$PhCl^5 + H^2S \text{ ou } H^2S^2 = PhCl^3S \text{ ou } PhCl^3S^2 + 2\,ClH,$$
$$3\,PhCl^5 + Sb^2S^3 = 3\,PhCl^3S + Sb^2Cl^6.$$

Bromures, oxybromures, sulfobromures de phosphore.

Le brome donne des composés semblables à ceux du chlore, obtenus dans des conditions analogues et offrant des réactions chimiques parallèles. L'union du brome avec le phosphore étant très violente, il convient d'employer quelques précautions dans la préparation de ces substances. On peut, par exemple, les mettre en présence en interposant un dissolvant, tel que le sulfure de carbone, ou encore remplacer le phosphore ordinaire par du phosphore rouge.

On connaît :

Le *tribomure*, $PhBr^3$, liquide incolore, bouillant à 175° ;

Le *perbromure*, $PhBr^5$, solide cristallin, se décomposant facilement en brome et en tribomure ;

L'*oxybromure*, $PhBr^3O$, solide, cristallisé, fusible à 55° et bouillant à 195° ;

Le *sulfobromure*, $PhBr^3S$, solide, cristallisé, jaune, fusible à 39°, volatil avec décomposition *entre 175 et 215°*.

On a également signalé un *oxychlorobromure*, $PhCl^2BrO$, et un sulfobromure de formule $Ph^2Br^4S^3$.

Iodures de phosphore.

Les iodures de phosphore ont été étudiés par M. Corenwinder (*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XXX, p. 243); ils sont au nombre de deux et se préparent directement par le mélange du phosphore avec l'iode, ces éléments étant préalablement dissous dans le sulfure de carbone. Quelles que soient les proportions employées, on n'obtient que le biiodure PhI^2, le triiodure PhI^3 ou un mélange des deux.

Après distillation d'une partie du dissolvant, l'iodure cristallise par refroidissement.

Le *biiodure*, PhI^2, constitue une masse cristalline, rouge-orangé, en des prismes isolés, aplatis et allongés; il est fusible à 110°. L'eau le dédouble en acides iodhydrique, phosphoreux, hypophosphoreux, et en iodhydrate d'hydrogène phosphoré.

Le *triiodure*, PhI^3, forme des lames hexagonales confuses, fusibles à 55°; il se décompose par l'ébullition. Au contact de l'eau, il donne de l'acide iodhydrique et de l'acide phosphoreux.

Fluorures de phosphore.

Le *trifluorure*, $PhFl^3$, est un liquide fumant, incolore et volatil, décomposable par l'eau en acides phosphoreux et fluorhydrique. On l'obtient par l'action du phosphore sur le fluorure de plomb (Davy et Dumas, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), t. XXXI, p. 435).

Le *pentafluorure*, $PhFl^5$, prendrait naissance, d'après Thorpe, par l'action du trifluorure d'arsenic sur le perchlorure de phosphore; il serait gazeux (*Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, t. VIII, p. 1600).

Sulfures de phosphore.

Les combinaisons que forme le phosphore avec le soufre ont fait l'objet de nombreuses recherches : Margraff, Pelletier, Mussin-Puschkin, Thénard, et Faraday (*Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), t. VII, p. 71); Bœttger (*Journ. für prakt. chem.*, t. XII, p. 157); Levol (*Ann. de Phys.*, (2), t. LXVII, p. 332), et Dupré (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXXIII, p. 435)[1] ont étudié ce sujet.

1. D'après Faraday (*loc. cit.*), le soufre et le phosphore chauffés ensemble dans un tube se combinent, souvent avec explosion, et l'on obtient des corps décomposant l'eau à la tempé-

Le dernier travail d'ensemble publié sur cette question est dû à Berzélius ; il est résumé à la fin du t. Ier de sa *Chimie* (traduction française, 1845).

Il résulte de ses recherches qu'à une température inférieure à 100° le phosphore et le soufre se combinent assez tranquillement et sans explosion. Dans ces conditions on peut obtenir trois composés distincts, suivant les proportions employées :

1° Un sous-sulfure liquide, $[Ph^4S]\,Ph^2S$;

2° Un hyposulfure liquide, $[Ph^2S]\,PhS$;

3° Si la dose de soufre fondu avec le phosphore excède celle qui correspond à l'hyposulfure, il se forme au sein du liquide des cristaux de *persulfure*, $[Ph^2S^{12}]\,PhS^{12}$.

Lorsqu'on chauffe, au contraire, le phosphore fondu avec un excès de soufre au-dessus de 100°, dans les rapports de Ph^2 à S^3 ou de Ph^2 à S^5 par exemple, il se produit un phénomène d'incandescence, la masse fait explosion avec tant de violence que le vase est brisé. Cette explosion a également lieu dans le vide. On trouve sur les fragments de verre projetés un enduit jaune pâle d'un sulfure correspondant à l'acide phosphoreux

nature ordinaire, avec production d'hydrogène sulfuré et de composés oxygénés du phosphore. Agités en contact avec l'ammoniaque pendant quelque temps, ils se purifient et se transforment en un liquide huileux, jaune clair, demi-transparent, sur lequel l'eau n'a plus d'action sensible. Avec 5 parties de soufre pour 7 de phosphore, Faraday a obtenu un liquide qui ne se figeait pas à — 6°,7 et qui, conservé pendant quelques semaines sous l'eau, a laissé déposer des cristaux de soufre. Le liquide décanté s'est solidifié vers 3 à 4° en une masse cristalline paraissant répondre à la formule $[Ph^2S]$ ou PhS.

Selon Thénard (1821), le soufre et le phosphore s'unissent en un grand nombre de proportions; fondus ensemble sous l'eau, ils se combinent peu à peu, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré. Si la liqueur est portée à l'ébullition, il se produit souvent une violente explosion. Pour éviter ce danger, il faut avoir soin de ne pas chauffer au delà de 60 à 70°. On peut aussi opérer à sec, en projetant du soufre par petites portions dans du phosphore fondu. Le phosphure obtenu avec 2 parties de phosphore pour 1 partie de soufre serait plus fusible que celui qui contient parties égales des deux éléments. D'après Pelletier, au contraire, en combinant 1 partie de phosphore avec 1/4, 1/2, 1, 2, 3 parties de soufre, on obtient des produits dont les points de fusion successifs sont 15°, 10°, 5°, 12°,5, 37°,5.

Levol explique ce désaccord par la présence de persulfure d'hydrogène libre ou combiné. Dupré est du même avis et croit pouvoir conclure de ses expériences que les sulfures formés dans les rapports de 1 atome de soufre pour 4, 3 et 2 atomes de phosphore, sont des mélanges d'un composé défini Ph^2S, avec des quantités variables de trisulfure PhS^3 ou PhS^6. Ayant, en effet, préparé des mélanges de soufre et de phosphore dans les proportions précédentes et les ayant maintenus à — 4°, il constata que le premier restait clair, tandis que les deux autres fournirent des cristaux fusibles à 80°, et offrant la composition PhS^3 ou PhS^6, le liquide au sein duquel s'étaient formés ces cristaux se trouvant ramené à la composition Ph^2S. Berzélius, qui a repris cette question, a montré que les cristaux de Dupré répondent à la formule PhS^6 ou PhS^{12} et que, quel que soit l'excès de soufre fondu avec le phosphore, au-dessous de 100°, la masse liquide se partage après le refroidissement en persulfure (PhS^6) qui cristallise, et en sulfure, Ph^2S.

Dupré, dans son Mémoire, indique un mode de préparation des sulfures de phosphore qui permettrait d'écarter tout danger d'explosion, quelle que soit la quantité de sulfure de phosphore que l'on veuille former à la fois : on introduit sous de l'huile de naphte, dans un vase sec, le phosphore et le soufre en fragments également secs et l'on chauffe sans autre précaution que d'éviter de mettre le feu à l'huile de naphte (?).

Ph^2S^5, sulfure que l'on obtient plus facilement par d'autres procédés. Il semble, d'après cela, que le procédé Dupré (voir la note) ne doit pas être aussi inoffensif que le pensait ce dernier.

Les deux sulfures liquides Ph^4S et Ph^2S peuvent, comme le phosphore lui-même, subir chacun une transformation allotropique qui les convertit en corps rouges, solides, dans lesquels très probablement le phosphore existe à l'état de phosphore rouge. La transformation se produit par l'action du carbonate de soude sec ou de certains sulfures métalliques à une température suffisamment élevée. Ces modifications se laissent combiner à une nouvelle proportion de soufre, sans réaction trop violente, et fournissent ainsi le *trisulfure de phosphore*, Ph^2S^3, ou le *pentasulfure*, Ph^2S^5.

Berzélius a également obtenu un sulfure rouge, qu'il envisage comme un composé de Ph^4S avec Ph^2S, en lui donnant la formule Ph^6S^2 ou Ph^3S. M. Lemoine a récemment signalé l'existence d'un sulfure de phosphore que l'on obtient par l'action du soufre sur un excès de phosphore rouge, à 160°. Sa composition est représentée par la formule Ph^4S^3. Il est probable qu'il renferme également le phosphore sous sa modification insoluble.

Sous-sulfure, $[Ph^4S]\ Ph^4S^2$. — 1° *Modification liquide*. — On fond sous l'eau bouillie, à une température inférieure à 100°, un mélange de phosphore et de soufre, dans les proportions convenables (4 parties de phosphore pour 1 partie de soufre); ou bien on fait digérer avec du phosphore une solution alcoolique de foie de soufre qui est ramenée à l'état de monosulfure; on décante la liqueur alcoolique et on lave le dépôt avec de l'eau bouillie pour dissoudre le sel précipité. Le sulfure de phosphore reste sous la forme d'un liquide incolore, transparent (Bœttger). Il fume au contact de l'air humide, et peut être distillé à l'abri de l'oxygène. A quelques degrés au-dessous de zéro, il se fige en une masse composée de fines aiguilles. Il s'enflamme facilement; bouilli avec de l'eau, il se décompose lentement en donnant de l'hydrogène sulfuré. Il est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

2° *Modification solide*. — Pour l'obtenir, on place dans un tube long de 20 centimètres une couche de carbonate de soude sec de 6 centimètres d'épaisseur; on y verse goutte à goutte du sous-sulfure pour imbiber la masse et l'on chauffe avec précaution dans un bain de sable la partie du tube qui contient la matière, jusqu'à ce que celle-ci ait pris une teinte rouge prononcée. Après refroidissement, on traite par l'eau froide bouillie, tant qu'il se dissout quelque chose; on filtre, et on laisse sécher le filtre exprimé entre des doubles de papier, dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique. A la fin il est nécessaire de remplir le vide par de l'acide carbonique, et non par de l'air, avant d'enlever la cloche : autrement le produit s'enflammerait. Le corps ainsi

préparé constitue une poudre rouge cinabre, avec des indices de cristallisation, sans odeur ni saveur, insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Chauffé dans une atmosphère d'hydrogène, il prend une teinte plus foncée, brun-noirâtre, et se volatilise peu à peu, en se transformant en sous-sulfure liquide et incolore. L'acide nitrique d'une densité égale à 1,22 l'attaque avec violence au bout d'un certain temps.

Il s'unit aux sulfures alcalins, en donnant des composés de formule $Ph^4S . M^2S$.

L'*hyposulfure de phosphore*, $[Ph^2S]$ PhS, se forme par combinaison directe, dans les mêmes conditions que le précédent, en employant les proportions convenables des deux éléments. C'est un liquide transparent, jaune clair, peu coulant et très réfrangible, d'une odeur forte et repoussante. Il peut être distillé à l'abri de l'air. Au-dessous de zéro il cristallise, mais plus difficilement que le premier. Il s'enflamme à l'air et répand des fumées et des lueurs.

La modification rouge de ce corps prend naissance lorsque l'on chauffe doucement le composé liquide avec du sulfure de manganèse précipité et bien desséché. L'expérience doit se faire dans un courant d'hydrogène, et sur de petites quantités ; la réaction a lieu avec un grand dégagement de chaleur dû à la transformation moléculaire ainsi qu'à la combinaison qui s'effectue avec le sulfure de manganèse. Une partie du sulfure distille et il reste un composé vert-jaunâtre, formé de $Ph^2S + MnS$; celui-ci, traité par de l'acide chlorhydrique, laisse une poudre orangée qu'on lave et qu'on sèche. Elle se comporte sous l'influence de la chaleur comme le composé rouge Ph^4S, fonce de teinte et se volatilise sans fondre, en passant à la modification liquide. Ce corps est inaltérable au contact de l'air et de l'eau ; il ne possède ni odeur, ni saveur ; il s'enflamme vers 100° et s'unit aux sulfures alcalins. Si l'on remplace dans l'expérience précédente le sulfure de manganèse par du sulfure de zinc, l'action n'est pas aussi violente, et en chauffant doucement on distille un produit moins riche en phosphore que le sulfure hypophosphorique et qui dépose des cristaux de trisulfure Ph^2S^3. La masse qui reste abandonne à l'acide chlorhydrique du zinc, en dégageant de l'hydrogène sulfuré, et fournit un corps rouge représentant une combinaison de Ph^4S avec Ph^2S.

Le *sesquisulfure* de M. Lemoine, Ph^4S^3, formé par l'action du soufre sur le phosphore rouge en excès, à 160° et à l'abri de l'air, est solide, jaune ; il cristallise de sa solution chaude dans le sulfure de carbone en prismes orthorhombiques. Il fond à 142° en un liquide rouge et bout sans altération entre 300 et 400°. Il est inaltérable par l'air et par l'eau froide, ainsi que par les acides étendus. Par la sublimation, on l'obtient en cristaux du système régulier.

Persulfure de phosphore, [Ph^2S^{12} ou PhS^6] PhS^{12}. — Lorsqu'on dissout du soufre dans l'hyposulfure de phosphore [Ph^2S], à une température inférieure à 100° et en ayant soin de ne pas dépasser la proportion de 4 atomes de soufre pour 1 molécule d'hyposulfure, il se sépare par le refroidissement des cristaux de persulfure. Les plus beaux et les plus volumineux s'obtiennent en employant 1 atome de soufre pour 1 molécule d'hyposulfure. On chauffe au bain-marie pour provoquer la dissolution, puis on laisse refroidir lentement le vase bien fermé. On voit se former ainsi des cristaux peu nombreux, volumineux, jaunes, brillants et clivables. Il est difficile de débarrasser ces cristaux du sulfure liquide qui se trouve interposé entre les lames; le meilleur moyen pour y arriver est d'exposer le corps broyé sur des doubles de papier à l'action de l'air humide, qui transforme l'hyposulfure en acides phosphorique et sulfurique.

Le persulfure fond à peu près à la même température que le soufre, et distille sans qu'il y ait séparation d'hyposulfure. Le produit distillé reste longtemps mou et, si l'on n'a pas éliminé préalablement tout le sulfure liquide, l'application de la chaleur peut provoquer une explosion. Le corps fondu s'allie à une plus grande quantité de soufre. Sous l'influence des alcalis caustiques dissous il se comporte comme un mélange de soufre et d'hyposulfure. La faible teneur en phosphore de ces cristaux (14 p. 100) fait naître l'idée qu'ils ne représentent peut-être que des cristaux octaédriques de soufre, souillés par de l'hyposulfure. L'analogie de propriétés de ces cristaux avec ceux du soufre vient à l'appui de cette manière de voir.

Quoi qu'il en soit, toutes les fois que l'on chauffe au-dessus de 100° une dissolution de soufre dans l'hyposulfure, il se produit une réaction violente, accompagnée d'explosion, et dont le résultat est la formation d'un sulfure Ph^2S^5 ou Ph^2S^8. L'explosion est moins forte si l'on emploie la modification rouge de l'hyposulfure.

Sulfure phosphoreux, [Ph^2S^3] PhS^3. — Sérullas l'a obtenu par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le trichlorure de phosphore :

$$[2\,PhCl^3 + 3\,SH^2 = Ph^2S^3 + 6\,ClH],$$
$$PhCl^3 + 3\,SH = PhS^3 + 3\,ClH.$$

On le prépare également en chauffant un mélange de 1 molécule d'hyposulfure rouge Ph^2S avec 2 atomes de soufre ou de 1 molécule du composé d'hyposulfure rouge et de sulfure de manganèse avec 2 atomes de soufre :

$$[Ph^2S\,.\,SMn + S^2 = SMn + Ph^2S^3],$$
$$PhS\,.\,SMn + S^2 = SMn + PhS^3.$$

C'est un corps solide, jaune pâle, sublimable et combustible, qui se décompose rapidement à l'air humide ou sous l'influence des alcalis caustiques ou carbonatés.

Sulfure phosphorique, $[Ph^2S^3]PhS^5$. — Il se forme dans les mêmes conditions que le précédent par l'union du soufre avec l'hyposulfure ...ge, au-dessus de 100°; on fait réagir 4 atomes de soufre au lieu de 2. ...orps solide, jaune, susceptible de cristalliser par sublimation; les ...taux sont transparents et presque incolores. Il bout à une température ...rée. L'humidité le décompose rapidement, ainsi que les alcalis caus...tiques et carbonatés.

Séléniures de phosphore.

D'après Berzélius, le sélénium et le phosphore peuvent être fondus ensemble en toutes proportions.

Hahn (*Journ. für prack. Chem.*, 1864, t. CXXXI, p. 375) a décrit plusieurs séléniures de phosphore obtenus en chauffant le phosphore avec diverses proportions de sélénium, dans une atmosphère d'hydrogène.

Nous nous contenterons d'énumérer ces corps, qui offrent peu d'intérêt. D'après l'auteur cité, on aurait :

1° Un sous-séléniure $[Ph^4Se]Ph^2Se$;

2° Un hyposéléniure $[Ph^2Se]PhSe$;

3° Un triséléniure $[Ph^2Se^3]PhSe^3$;

4° Un pentaséléniure $[Ph^2Se^5]PhSe^5$.

Les combinaisons du phosphore avec le tellure n'ont pas été étudiées.

Combinaisons oxygénées de l'arsenic.

On connaît avec certitude deux composés oxygénés de l'arsenic qui correspondent aux acides phosphoreux et phosphorique : l'acide arsénieux, $[As^2O^3]AsO^3$, formé directement par la combustion du métalloïde, l'acide arsénique, $[As^2O^5]AsO^5$, qui prend naissance par l'oxydation directe de l'arsenic ou de l'acide arsénieux.

L'arsenic métallique abandonné au contact de l'air humide se couvre d'une couche gris-noirâtre; en sublimant l'arsenic dans un tube contenant de l'air, on constate que les parties supérieures de l'anneau offrent une teinte noire non métallique et renferment de l'oxygène. Plusieurs chimistes ont pensé que la substance noire ainsi formée est un oxyde particulier, un sous-oxyde d'arsenic; mais la facilité avec laquelle il se dédouble dans diverses conditions[1] en arsenic et en acide arsénieux tend à prouver qu'il ne s'agit que d'un mélange de ces deux corps.

1. Sublimation ménagée, traitement aux acides faibles ou étendus, aux alcalis, à l'ammoniaque.

Acide arsénieux, [As^2O^3] AsO^3.

L'acide arsénieux ou arsenic blanc (*arsenic*) est connu depuis très longtemps. Il prend naissance par la combustion de l'arsenic ou par le grillage des arséniures et arsénio-sulfures métalliques.

C'est un corps solide, blanc ou incolore, susceptible d'affecter plusieurs états allotropiques doués de propriétés physiques distinctes. Récemment préparé par les procédés industriels décrits plus loin, ou récemment fondu, il se présente sous la forme d'une masse vitreuse, amorphe, transparente, incolore ou légèrement jaunâtre (lorsque le corps n'est pas tout à fait pur). Les plaques vitreuses du commerce ne tardent pas à se ternir, de dehors en dedans, une altération lente et progressive qui les convertit en masses opaques, blanches, ressemblant à de la porcelaine; d'où le nom d'*acide porcelané* que l'on donne à ce produit.

Cette transformation est le résultat d'un travail interne de cristallisation accompagné d'un dégagement lent de chaleur; l'acide opaque est, en effet, formé par la juxtaposition d'une multitude de petits cristaux octaédriques.

La conversion de l'acide vitreux, amorphe, en acide cristallisé, octaédrique, peut se réaliser en quelques instants: Lorsqu'on dissout la première modification dans l'acide chlorhydrique bouillant, il se dépose par refroidissement des cristaux octaédriques dont la formation est accompagnée d'un éclair ou d'une lueur visible dans l'obscurité. Les cristaux qui se séparent d'une solution chlorhydrique d'acide opaque n'offrent pas ce phénomène, que l'on doit par conséquent attribuer au passage brusque d'un état à l'autre.

Toutes les fois que l'on sublime l'acide arsénieux, si les vapeurs se condensent contre des parois froides (au-dessous de 200°), elles donnent des cristaux brillants, octaédriques.

Une solution ammoniacale d'acide arsénieux abandonne également ce corps, à mesure que l'ammoniaque se dégage, sous la forme d'octaèdres qui peuvent devenir assez volumineux.

La pulvérisation et le broyage hâtent la conversion de l'acide amorphe en acide cristallisé.

Réciproquement, l'acide opaque, porcelané ou octaédrique, maintenu pendant longtemps à une température voisine du point de sublimation, ou chauffé en vase clos au-dessus de ce point, se convertit en acide vitreux; dans le premier cas, la transformation a lieu sans fusion préalable.

La solubilité des deux modifications dans l'eau n'est pas égale. D'après les recherches de M. Bussy, l'acide vitreux est notablement plus

soluble que l'acide opaque : à 13°, 100 parties d'eau dissolvent 4 parties d'acide vitreux et seulement 1,2 à 1,3 parties d'acide opaque.

L'acide vitreux se dissout également plus vite que l'acide opaque. Dans l'alcool on observe des différences analogues. Ainsi, 100 parties d'alcool dissolvent :

		Alcool à 56 p. 100.	Alcool à 86 p. 100.	Alcool absolu.
Acide cristallisé	à 15°	1,680	0,715	0,025
	à l'ébullition. . . .	4,894	3,197	3,402
Acide vitreux.	à 15°	0,504	0,540	1,000

La solubilité de l'acide vitreux augmente avec la concentration ; c'est l'inverse pour l'acide opaque.

M. Bussy (*Comptes rendus*, t. XXIV, p. 774) a déterminé les quantités d'acide arsénieux dissoutes au moyen d'une solution titrée d'hypermanganate de potasse.

M. Brame a observé que l'acide vitreux absorbe l'iode et se laisse pénétrer par les vapeurs de ce corps, en prenant une teinte brune, tandis que l'acide opaque n'est pas modifié.

Lorsqu'on fait bouillir longtemps avec de l'eau de l'acide opaque, on finit par en dissoudre une proportion égale à celle que fournirait l'acide vitreux : ce qui démontre la transformation, dans ces conditions, d'une modification dans l'autre.

La forme cristalline d'octaèdres réguliers n'est pas la seule que puisse affecter l'acide arsénieux. Wœhler a rencontré des cristaux prismatiques, appartenant au système rhombique (4e système) dans les chambres de condensation de l'acide arsénieux préparé industriellement. En dissolvant un excès d'acide dans une solution bouillante de potasse, les premiers cristaux qui se séparent sont prismatiques (Pasteur). M. Debray, en condensant les vapeurs arsénieuses contre des parois maintenues à 250° environ, a vu se former des cristaux prismatiques. L'acide arsénieux dissous en vase clos, dans l'eau à 250°, se sépare en prismes tant que la température est supérieure à 200°. Enfin, la cristallisation lente de l'acide arsénieux dissous dans l'acide sulfurique étendu fournit également de beaux échantillons prismatiques.

Il résulte de là que l'acide arsénieux est dimorphe, comme le soufre, et que la forme qui prend naissance dépend des conditions de température.

Densité de l'acide vitreux 3,7385, } Guibourt.
— — opaque 3,699. }

L'acide arsénieux a une saveur d'abord faible, puis âcre et nauséabonde ; il agit comme caustique irritant sur les muqueuses du tube digestif, et rougit lentement et difficilement la teinture de tournesol.

Dans un tube ouvert, il se volatilise sans fondre, au-dessus de 200°. Ses vapeurs sont incolores et inodores[1].

La densité de vapeur de l'acide arsénieux est égale à 13 (Mitscherlich). Il en résulte que 1 volume de vapeur d'arsenic uni à 3 volumes d'oxygène forme 1 volume d'acide gazeux. La formule As^2O^3 correspond à 1 volume; la densité de vapeur fait donc exception à la règle générale, dans le même sens que celle de l'arsenic métallique.

Préparation. — L'acide arsénieux commercial se trouve en plaques épaisses vitreuses ou porcelanées et en farine composée de grains cristallins. On l'obtient industriellement en grillant les minerais arsénifères, arséniures et arséniosulfures de nickel, de cobalt ou de fer, dans de grands moufles en matériaux réfractaires, autour desquels circule la flamme du foyer. L'oxydation peut aussi avoir lieu dans des fours à réverbère chauffés directement par une flamme très oxydante. Les fumées d'acide arsénieux sont entraînées dans des conduits inclinés et dans des chambres superposées ou communiquant entre elles (*Gifftgänge*, *Giffthürme*), où elles se déposent sous la forme d'une poudre blanche cristalline (farine arsénieuse). La transformation en plaques vitreuses de cette farine encore impure et souillée de substances étrangères, mécaniquement entraînées, se réalise par voie de sublimation ménagée. L'arsenic blanc est versé dans une chaudière en tôle chauffée à feu nu, sur laquelle on fixe une série de tambours ou d'allonges cylindriques en tôle, ou en zinc et dont la dernière porte un chapiteau communiquant avec des chambres à condensation, comme le montre la figure 121. Le succès de l'opération dépend de la façon dont on dirige le chauffage : s'il est trop modéré, les parois des tambours ne s'échauffent pas assez et l'acide s'y condense en cristaux ; s'il est poussé trop activement, les vapeurs s'en vont en grande partie dans les chambres. La

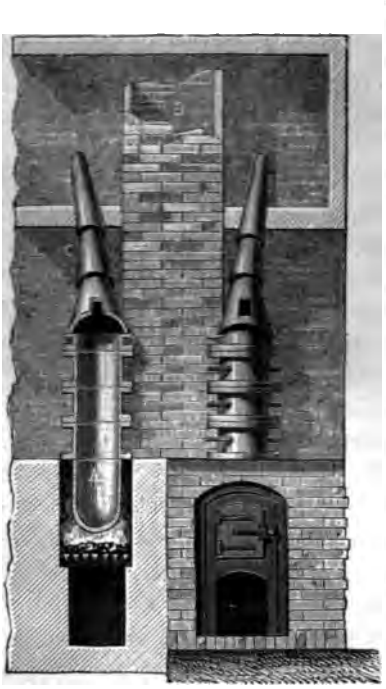


Fig. 121. — Sublimation de l'acide arsénieux.

1. L'odeur d'ail caractéristique qui se développe lorsqu'on projette de l'arsenic ou de l'acide arsénieux sur un charbon rouge, est attribuée à un sous-oxyde d'arsenic. Il est certain que les vapeurs d'arsenic et d'acide arsénieux prises isolément sont inodores.

ion de l'acide vitreux est surtout due à l'action prolongée d'une ture voisine du point de sublimation.

purifié, le produit ne contient guère, comme principes étrangers, eu d'oxyde d'antimoine (Sb^2O^3), dont la présence est facile à en évidence ; en traitant l'acide arsénieux pulvérisé par l'am- ie caustique, on obtient l'oxyde d'antimoine comme résidu e.

riétés chimiques. — L'acide arsénieux peut être facilement é au rouge sombre par l'hydrogène, le charbon, le cyanure de m et un certain nombre de métaux ; l'hydrosulfite de soude, les hosphoreux et hypophosphoreux, le zinc métallique réduisent à sous l'influence d'une température peu élevée les solutions arsé- et en précipitent de l'arsenic métallique. Une lame de cuivre dans une solution arsénieuse se couvre d'un enduit d'arséniure e de couleur grise. Lorsqu'on verse une dissolution d'acide ix dans un appareil à hydrogène en pleine activité, il y a non nt désoxydation, mais l'hydrogène naissant s'unit en outre à : et donne de l'hydrogène arsénié.

l'hydrogène sulfuré une solution aqueuse d'acide arsénieux se n jaune sans qu'il se forme de dépôt ; l'addition d'une très faible d'acide chlorhydrique y provoque la séparation de trisulfure arsenic :

$$[As^2O^3 + 3(SH^2) = As^2S^3 + 3H^2O],$$
$$AsO^3 + 3SH = AsS^3 + 3HO.$$

stillant une solution chlorhydrique d'acide arsénieux, on obtient ide condensé qui renferme du chlorure d'arsenic volatilisé et l'après l'équation

$$[As^2O^3 + 6ClH = 2(AsCl^3) + 3H^2O],$$
$$AsO^3 + 3ClH = AsCl^3 + 3HO.$$

e peut donc pas évaporer sans perte une solution d'acide arsé- ontenant de l'acide chlorhydrique.

s les fois qu'on met en présence de l'acide arsénieux et de l'acide drique aqueux, il se produit un échange et un équilibre entre les hlorhydrique et arsénieux et le chlorure d'arsenic, équilibre qui ec la concentration de l'acide chlorhydrique. On explique ainsi ilité plus grande de l'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique. gents oxydants, tels que l'acide azotique, l'eau régale, les acides s du chlore, les acides chromique et hypermanganique, le le brome ou l'iode en présence de l'eau, l'ozone, etc., conver- l'acide arsénieux en acide arsénique.

L'acide arsénieux est un acide faible qui ne paraît pas susceptible de déplacer l'acide carbonique, bien qu'il se dissolve en proportions notables dans les carbonates alcalins en solutions aqueuses. Avec la potasse et la soude, il forme des combinaisons qui conservent une réaction alcaline prononcée et déposent de l'acide arsénieux cristallisé lorsqu'on les abandonne au contact de l'air chargé d'acide carbonique. Les solutions ammoniacales d'acide arsénieux exposées en vase ouvert perdent peu à peu tout leur alcali.

Les recherches de Thomsen (*Berichte der deutsch. chem. Gesellsch.*, 1874, p. 935 et 1002) s'accordent avec les analyses chimiques pour établir des différences marquées entre les arsénites et les phosphites et entre les capacités de saturation des acides phosphoreux et arsénieux. L'acide arsénieux (As^2O^3) dissous dans l'eau constitue un acide bibasique ; s'il existe un hydrate AsO^3H^3 ou $1/2(As^2O^3 3H^2O)$ correspondant à l'hydrate phosphoreux $1/2(Ph^2O^3 3H^2O)$ ou PhO^3H^3, il ne peut être envisagé que comme acide monobasique.

La chaleur de neutralisation pour le système $As^2O^3Aq + aNaHO.Aq$ ($Aq = 400\ H^2O$) a été trouvée :

Pour $a = 1$.	7300 calories.
$a = 2$.	13780
$a = 4$.	15070
$a = 6$.	15580

D'où il résulte : 1° que l'acide arsénieux est un acide faible, sa chaleur de neutralisation étant moitié moins élevée que celle de la plupart des acides ; 2° que la production de chaleur cesse d'être notable à partir de la seconde molécule de base, tandis que pour l'acide phosphoreux Ph^2O^3Aq c'est à partir de la 4e molécule que la tonalité thermique devient faible, car on a avec $Ph^2O^3Aq + aNaOH.Aq$:

Pour $a = 1$.	14860 calories.
$a = 2$.	29670
$a = 3$.	43206
$a = 4$.	56742
$a = 5$.	57314

La chaleur de dissolution de l'acide arsénieux dans l'eau est égale à — 7550 calories pour 1 molécule (As^2O^3). Ce corps se trouve donc dissous à l'état anhydre et ne forme pas d'hydrate.

La chaleur de formation de l'acide arsénieux est donnée par le nombre + 154 590 calories pour ($As^2 + O^3$).

Analyse. — La composition de l'acide arsénieux se déduit de celle du chlorure d'arsenic, que l'eau convertit exactement en acide chlorhydrique et en acide arsénieux :

$$[2(AsCl^3) + 3H^2O = As^2O^3 + 6ClH],$$
$$AsCl^3 + 3HO = AsO^3 + 3ClH.$$

En d'autres termes, la même quantité d'arsenic est combinée à $3 \times 35,5$ de chlore et à 3×8 d'oxygène. Si donc on décompose par l'eau une dose connue de chlorure d'arsenic et si l'on détermine l'acide chlorhydrique formé, on aura tous les éléments pour calculer le rapport de combinaison de l'arsenic avec l'oxygène. Comme vérification, on voit que la densité de vapeur de l'arsenic métallique 10,37, plus 3 fois la densité de l'oxygène 3,317, donne un nombre égal à la densité de vapeur de l'acide arsénieux 13,687.

Les caractères suivants permettent de reconnaître facilement l'acide arsénieux : Chauffé dans un petit tube fermé par un bout, il donne un sublimé blanc d'arsenic, cristallin, qui se dépose contre les parties froides.

Chauffé dans un tube fermé en mélange avec de la poussière de charbon ou mieux avec un fragment de cyanure de potassium, il fournit un anneau noir, métallique.

Placé sur un fil d'amiante dans la zone réductrice d'un bec Bunsen, il couvre la surface externe d'une capsule en porcelaine, tenue au-dessus et remplie d'eau froide, d'un enduit noir disparaissant par le chlore.

Dans l'appareil de Marsh, il donne de l'hydrogène arsénié. Les solutions aqueuses et chlorhydriques sont précipitées en jaune par l'hydrogène sulfuré, précipité soluble dans l'ammoniaque. Traité par l'acide azotique chaud, il fournit les réactions de l'acide arsénique.

Les solutions aqueuses ou alcalines précipitent en jaune par le nitrate d'argent et en vert par l'acétate de cuivre.

Sur le charbon, au chalumeau, il développe l'odeur de l'ail.

Action physiologique. — L'acide arsénieux est un poison violent lorsqu'il est administré à la dose de quelques centigrammes; il occasionne des inflammations et des ulcérations de la muqueuse stomacale et intestinale, accompagnées de vives douleurs. Une fois absorbé dans le sang, il agit sur le système nerveux et se localise dans certains organes, notamment dans le foie et les centres nerveux, en subissant probablement une réduction.

Les premiers symptômes de l'empoisonnement peuvent être combattus par des vomissements qui expulsent la plus grande partie de l'agent toxique, et par l'administration d'hydrate de peroxyde de fer ou de magnésie blanche calcinée, qui neutralisent l'acide, en formant avec lui des composés insolubles, moins immédiatement vénéneux.

Usages. — L'acide arsénieux est employé comme poison pour la destruction des animaux nuisibles; dans la fabrication de certaines couleurs, verts de Schéele et de Schweinfurt; on l'ajoute aux masses vitreuses, en vue de désoxyder l'oxyde ferrique et d'obtenir un verre incolore; une application, devenue importante, est la préparation de l'acide arsénique, servant à la fabrication de la fuchsine et de certaines couleurs artificielles.

Acide arsénique, $[As^2O^3]$ AsO^5.

Nous avons vu plus haut que l'acide arsénique prend naissance par l'action des oxydants sur l'acide arsénieux. Généralement, on fait usage soit d'acide nitrique, soit d'eau régale (12 parties d'acide azotique de 1,25 de densité et 1 partie d'acide chlorhydrique de 1,2 de densité pour 4 parties d'acide arsénieux). En grand, on oxyde l'acide arsénieux en poudre dans de vastes citernes en pierre, de 1500 litres de capacité, par de l'acide azotique concentré d'une densité égale à 1,35. L'élévation spontanée de température permet d'opérer sans le concours d'une source de chaleur. On obtient ainsi une liqueur sirupeuse qui se prend à 15° en masse cristalline contenant 24 pour 100 d'eau. Les vapeurs nitreuses qui se dégagent en abondance sont condensées dans des tours ou colonnes remplies de coke mouillé avec de l'acide azotique faible ou avec de l'eau. On peut aussi oxyder par le chlore une solution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique.

L'acide arsénique préparé par l'une ou par l'autre de ces méthodes est hydraté; en évaporant à sec et en chauffant à une température voisine du rouge sombre, on élimine l'eau de constitution et l'acide anhydre reste sous la forme d'une masse blanche ou vitreuse, fondue, qui attire l'humidité de l'air et se dissout lentement dans l'eau avec élévation de température.

L'acide arsénique forme plusieurs hydrates. Le produit liquide sirupeux obtenu avec 4 parties d'acide arsénieux et 3 parties d'acide azotique d'une densité égale à 1,35, abandonné quelque temps à lui-même à 15° ou au-dessous, se prend en masse semi-fluide, par suite de la formation de cristaux limpides et transparents, qui affectent tantôt la forme de lames rhomboïdales, tantôt celle de prismes allongés. Ces cristaux sont très déliquescents et se dissolvent instantanément dans l'eau avec un abaissement de température qui peut atteindre un intervalle de 15°. Ils renferment 24 pour 100 d'eau et se représentent par conséquent par la formule $As^2O^5 . 4H^2O$ ou $[2(AsO^4H^3) + H^2O]$. Les cristaux, qui ressemblent quelquefois à s'y méprendre à ceux du sulfate de soude, se liquéfient à 100°; de l'eau se dégage et il se forme un dépôt blanchâtre, semblable à de la crème épaisse, constitué par une multitude de petites aiguilles qui, exprimées entre des doubles de papier, renferment 19 pour 100 d'eau et répondent à la formule $As^2O^5 3H^2O$ ou AsO^4H^3. Cet hydrate est facilement soluble dans l'eau, sans changements sensibles de température. On l'obtient toutes les fois qu'on évapore à 100° une solution d'acide arsénique. En élevant davantage la température et

montant de 140 à 180°, on voit se produire des cristaux durs, brillants, adhérents les uns aux autres, paraissant être des prismes droits; ils contiennent 13,5 pour 100 d'eau et constituent l'acide $As^2O^5.2H^2O$ ou $As^2O^7H^4$.

Les eaux mères de ces cristaux ont une densité égale à 2,365 à 16°, densité qui s'abaisse à 2,277 à 100°. Elles forment une des solutions aqueuses les plus denses. L'acide bihydraté se dissout assez facilement dans l'eau avec une forte élévation de température. Si l'on maintient pendant quelque temps à 200° une solution très concentrée de cet acide bihydraté et si ensuite on monte lentement à 206°, on observe à un instant donné sa transformation en acide monohydraté; le liquide se trouble tout à coup, devient pâteux et se convertit en une masse nacrée d'un blanc éclatant. Il se forme en même temps, après une période de projection très courte, des espèces de cratères, par lesquels se dégage la vapeur avec une force considérable.

Cette masse nacrée renferme 7,3 pour 100 d'eau et constitue l'acide monohydraté [$As^2O^5H^2O$ ou AsO^3H]; il est lent à se dissoudre dans l'eau froide; l'eau tiède le dissout facilement avec un vif dégagement de chaleur.

L'acide anhydre obtenu en chauffant vers le rouge sombre les divers hydrates arséniques constitue un corps inerte, sans action sur le tournesol, insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque. Il peut rester des journées entières exposé au contact de l'air humide sans s'hydrater; cependant, à la longue, il se liquéfie et reproduit l'acide hydraté $As^2O^5 4H^2O$. Chauffé au rouge, il se décompose sans fondre en oxygène et en acide arsénieux. Pour le fondre, il faut en soumettre très brusquement une quantité notable au rouge cerise. La majeure partie se volatilise en se décomposant, mais il reste un culot blanc-jaunâtre; la présence d'une faible quantité d'alcali favorise extrêmement la fusibilité.

Les faits relatifs aux hydrates de l'acide arsénique ont été mis en lumière par Em. Kopp (*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XLVIII, p. 106).

L'acide arsénique se comporte, on le voit, en présence de l'eau, d'une façon analogue à l'acide phosphorique, en donnant des hydrates de même forme que lui. Mais la ressemblance ne va pas plus loin, et les hydrates d'acide arsénique ont tous la même capacité de saturation. Il n'y a donc pas lieu de les distinguer les uns des autres par les noms spéciaux d'acides méta-arsénique, pyro-arsénique, acide arsénique trihydraté, cette nomenclature ayant surtout pour but de permettre une classification des sels.

Les données thermiques concernant la formation de l'acide arsénique et de ses hydrates ont été établies par Thomsen (*Berichte der deutschen*

chem. Gesellsch., 1874, p. 1002); elles sont résumées dans le tableau suivant :

$As^2.O^5$	+ 219400
$As^2.O^5.Aq$	+ 225400
$As^2O^5.Aq$	+ 6000
$As^2O^5.2H^2O$	+ 4710
$As^2O^5.3H^2O$	+ 6800
$1/2(As^2O^5 3H^2O)$ ou $AsO^4H^3.Aq$	— 400
$As^2O^5 2H^2O.Aq$	+ 1300
$As^2O^5Aq.O^2$	+ 78360

L'acide arsénique hydraté, que l'on peut obtenir en solutions sirupeuses d'une densité égale à 2,5, a une saveur et une réaction fortement acides, et constitue un acide puissant, susceptible de déplacer les acides plus volatils de leurs combinaisons salines. Il ne forme qu'une série de sels, correspondant à la série des phosphates normaux ou tribasiques. Les arséniates sont donc tous représentés par les formules :

$$[AsO^4M^3]\ AsO^5 3MO;\quad [AsO^4M^2H]\ AsO^5 2MO.HO;$$
$$[AsO^4MH^2]\ AsO^5MO2HO.$$

Lorsqu'on expulse par la chaleur l'eau de constitution, le sel déshydraté la reprend aussitôt qu'il est mis en présence de l'eau.

L'acide sulfureux aqueux ramène à l'ébullition l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux :

$$[As^2O^5Aq + 2SO^2 = 2(SO^3Aq) + As^2O^3],$$
$$AsO^5Aq + 2SO^2 = 2SO^3Aq + AsO^3.$$

Chauffé avec du charbon, du cyanure de potassium ou des métaux oxydables, l'acide arsénique se comporte comme l'acide arsénieux et donne un sublimé d'arsenic. Il est également réduit par l'hydrogène naissant dans l'appareil de Marsh, avec production d'hydrogène arsénié. L'hydrogène sulfuré n'agit que lentement sur une solution d'acide arsénique; il se dépose peu à peu du soufre par suite de la réduction en acide arsénieux :

$$[As^2O^5 + 2SH^2 + Aq = 2S + As^2O^3 + 2H^2O$$
$$AsO^5 + 2SH + Aq = 2S + AsO^3 + 2HO.$$

L'acide arsénieux étant lui-même décomposé avec formation de trisulfure d'arsenic, il en résulte que le précipité total se compose, à la fin, d'un mélange de soufre avec du trisulfure d'arsenic dans les rapports de S^2 à As^2S^3. Ce mélange a été envisagé comme du pentasulfure. En effet, traité par le sulfure ammonique, il se dissout facilement en to-

alité et donne un sulfarséniate. Mais avec l'ammoniaque étendue on ne dissout que le trisulfure, en laissant un résidu de soufre.

Au rouge sombre, l'acide arsénique se volatilise en se décomposant en oxygène et acide arsénieux.

D'après les expériences de Wœhler et Frerichs, l'acide arsénique en solution étendue est moins vénéneux que l'acide arsénieux et ne provoque pas d'inflammation locale aussi intense. Son action se porte surtout sur les parties inférieures du canal intestinal. On est porté à croire, d'après cela, qu'il n'agit comme irritant qu'après s'être préalablement réduit.

L'acide concentré mis en contact avec la peau provoque des ulcérations faciles à guérir.

Analyse. — On détermine la composition de l'acide arsénique en réduisant un poids connu de ce corps par l'acide sulfureux, qui le ramène à l'état d'acide arsénieux, et en déterminant la dose d'acide sulfurique qui a pris naissance; celle-ci permet de calculer l'excès d'oxygène par rapport à l'acide arsénieux. On peut aussi chercher inversement, au moyen d'une liqueur titrée d'iode, la proportion de cet élément nécessaire pour oxyder un poids connu d'acide arsénieux. On trouve les rapports de l'équation

$$As^2O^3 + I^4 + 2H^2O = As^2O^5 + 4HI.$$

L'acide arsénique neutralisé par la soude ou par l'ammoniaque donne avec le nitrate d'argent un précipité rouge-brique d'arséniate d'argent soluble dans un excès d'ammoniaque et dans l'acide nitrique ; chauffé avec une solution d'acide sulfureux, il fournit les réactions de l'acide arsénieux.

Usages. — Il est employé en grand dans la fabrication de la fuchsine et dans l'impression des tissus.

Chlorure d'arsenic, $AsCl^3$.

On ne connaît qu'un seul chlorure d'arsenic, correspondant à l'acide arsénieux. Il prend naissance par l'action directe du chlore sur le métal ou par celle de l'acide chlorhydrique sur l'acide arsénieux:

$$As + Cl^3 = AsCl^3,$$
$$[As^2O^3 + 6ClH = 2AsCl^3 + 3H^2O],$$
$$AsO^3 + 3ClH = AsCl^3 + 3HO.$$

Dans une cornue, à la tubulure de laquelle se trouve fixé par un bouchon en liège un gros tube plongeant jusqu'au fond, on in-

troduit 400 grammes d'acide sulfurique et 40 grammes d'acide arsénieux; on chauffe vers 100° et on projette dans le liquide, par le tube, des fragments de sel marin fondu. La cornue communique avec un ballon tubulé à long col et refroidi, dans lequel vient se condenser le chlorure d'arsenic.

Si l'on veut utiliser l'union directe des éléments, on fera usage de l'appareil qui sert en général à la préparation des chlorures anhydres (fig. 110, p. 308). La distillation d'un mélange d'arsenic et de sous-chlorure de mercure, ou de sublimé corrosif et d'orpiment (trisulfure d'arsenic), donne également du chlorure d'arsenic.

Le chlorure d'arsenic est liquide, incolore; il bout à 134° et ne se solidifie pas à —29°. Il répand à l'air d'épaisses fumées.

L'eau le décompose en acide arsénieux et acide chlorhydrique. Avec une quantité limitée d'eau on obtient des cristaux répondant à la formule $AsOCl + H^2O$. Le composé $AsOCl$ ou $1/2(As^2O^3Cl^3)$ s'obtient aussi par l'action de l'acide chlorhydrique sec ou du trichlorure d'arsenic sur l'acide arsénieux sec.

Bromure d'arsenic, $AsBr^3$.

Corps solide, incolore, fusible entre 20 et 25°, bouillant à 220° et cristallisant par sublimation en longs prismes, décomposable par l'eau. On le prépare directement en combinant l'arsenic au brome dissous dans le sulfure de carbone.

Iodure d'arsenic, AsI^3.

Corps solide, de couleur rouge-brique, fusible et volatil sans décomposition et cristallisé en lamelles brillantes. Sous l'influence de l'eau, il éprouve une décomposition limitée par la formation d'un composé stable en présence de l'eau, qui cristallise en lamelles nacrées et qui renferme de l'iodure d'arsenic uni à de l'acide arsénieux et à de l'eau $[2(AsI^3) + 11As^2O^3 + 36H^2O]$ (?). L'iodure d'arsenic se prépare directement.

Fluorure d'arsenic, $AsFl^3$.

Si l'on distille un mélange de 5 parties de fluorure de calcium avec 4 parties d'acide arsénieux et 10 parties d'acide sulfurique, il passe un liquide incolore, fumant, d'une densité égale à 2,73, bouillant à 63° et décomposable par l'eau. C'est le fluorure d'arsenic, $AsFl^3$.

E. Mac Ivor prépare le fluorure d'arsenic en distillant le chlorure ou le bromure d'arsenic avec de l'acide sulfurique et du fluorure de calcium.

Sulfures d'arsenic.

On peut fondre l'arsenic avec le soufre en toutes proportions, de même ue le phosphore et le sélénium. Un semblable mélange obtenu avec xcès de soufre, soumis à la distillation, dégage d'abord du soufre pur, uis le produit qui passe s'enrichit de plus en plus en arsenic. Il existe ependant des combinaisons en proportions définies de soufre et d'arenic. Berzélius en admet cinq, qui répondraient aux formules :

$$[As^{12}S]As^6S;\ [As^2S^2]AsS^2;\ [As^2S^3]AsS^3;\ [As^2S^5]AsS^5;\ [As^2S^{18}]AsS^{18}.$$

Sulfure noir. Hyposulfure ou réalgar. Trisulfure ou orpiment. Pentasulfure. Persulfure.

Le trisulfure correspond à l'acide arsénieux ; son existence, ainsi que celle du réalgar, ne peut être révoquée en doute. D'après les recherches plus récentes de Nilsson (*Berichte der deut. chem. Gesellsch.*, t. III, p. 989), le sulfure noir et le persulfure n'existent pas comme termes définis et ne sont que des mélanges. Gélis distingue encore un sulfure $[As^2S]AsS$, que l'on obtient sous la forme d'une masse cristalline, rouge de corail, différente du réalgar, en fondant un excès d'arsenic avec du soufre.

L'*hyposulfure d'arsenic* ou *réalgar*, $[As^2S^2]AsS^2$ est un produit naturel que l'on rencontre quelquefois cristallisé en prismes du système rhomboïdal oblique (monosymétrique), à Kapnick, en Transylvanie. On le prépare artificiellement par la fusion de 75 parties d'arsenic avec 32 parties de soufre, ou en chauffant un mélange de soufre et d'acide arsénieux. On a dans ce cas

$$[As^2O^3 + S^{3,5} = 1,5\,SO^2 + As^2S^2],$$
$$2\,AsO^3 + S^7 = 3\,SO^2 + 2\,AsS^2.$$

Le résidu distillé se présente sous la forme d'une masse dure, cassante, opaque et d'un beau rouge ; de là lui vient le nom de *rubis d'arsenic*.

D'après Berzélius, le réalgar chauffé avec une dissolution de potasse caustique se transforme en un mélange d'arsénite de potasse et d'hyposulfarsénite de potasse dans les rapports de

$$[As^2O^3K^2O \text{ à } 3(As^2S^2K^2S)] \text{ ou } AsO^3KO \text{ à } 3\,AsS^2KS,$$

qui ne sont possibles que s'il se sépare en même temps 1 atome d'arsenic s'unissant à du réalgar pour donner le sulfure noir. La réac-

tion d'après cela serait très complexe :

$$[50\,As^2S^3 + 88\,KHO = 11\,As^2O^3K^2O + 33\,As^2S^3K^2S + As^{12}S + 44\,H^2O],$$
$$50\,AsS^2 + 44\,KOHO = 11\,AsO^3KO + 33\,AsS^2KS + As^6S + 44\,HO.$$

Berzélius admet que le réalgar s'unit aux sulfobases pour donner des sulfosels de formule $[As^2S^2M^2S]\,AsS^2MS$. Suivant Nilsson il n'en est rien et le sulfure noir n'est que de l'arsenic impur.

On emploie le réalgar dans la préparation du *feu indien blanc* (24 parties de salpêtre, 7 parties de fleur de soufre, 2 parties de réalgar).

Trisulfure d'arsenic ou *sulfite arsénieux*, $[As^2S^3]\,AsS^3$. — On le trouve dans la nature en masses cristallines, composées de lames jaunes, brillantes et flexibles, dérivant du prisme rhomboïdal oblique. Il prend naissance sous la forme d'un précipité jaune citrin, insoluble dans les acides, toutes les fois qu'on met de l'hydrogène sulfuré en présence d'une solution d'acide arsénieux acidulée avec de l'acide chlorhydrique. Le précipité lavé et séché peut être fondu et sublimé à l'abri du contact de l'air. Une solution d'acide arsénieux dans l'eau pure ne précipite pas par l'hydrogène sulfuré et prend seulement une teinte jaune.

Le sulfure arsénieux constitue un sulfacide puissant, susceptible de s'unir aux sulfures alcalins et alcalino-terreux pour former des sels solubles. D'après les recherches de Nilsson (*loc. cit.*), 1 molécule de sulfure alcalin $[R^2S]$ ou alcalino-terreux $[R_{''}S]$ peut se combiner à 1, 2, 3, 4, 6, 9 molécules de trisulfure $[As^2S^3]$; d'un autre côté, 1 molécule de trisulfure $[As^2S^3]$ s'unit à 2, 3, 7 molécules d'un sulfure alcalin ou alcalino-terreux ; ou bien encore 3 molécules de sulfure alcalin ou alcalino-terreux s'unissent à 2 molécules de trisulfure. Ce corps est donc susceptible de se combiner en un grand nombre de proportions aux sulfobases, en donnant des sulfosels basiques ou acides. Ainsi, le trisulfure d'arsenic bouilli avec des solutions de sulfhydrates alcalins dégage de l'hydrogène sulfuré et forme des combinaisons brunes, amorphes, du type $As^2S^3 + R^2S + xAq$. Dans le vide la proportion d'hydrogène sulfuré mise en liberté est plus grande, et l'on obtient souvent des sulfosels cristallisés ayant pour formules

$$As^2S^3 + 2\,(R_{''}S)\,;\quad R = Ba = Sr \quad \text{ou encore} \quad As^2S^3 + 3\,(R_{''}S);$$

avec le sulfure de calcium on a $As^2S^3 + 7\,(Ca_{''}S) + 25\,H^2O$; avec les sulfhydrates alcalins il se sépare de l'arsenic, comme pour le réalgar, et l'on voit se former un sulfarséniate $As^2S^3 . 3\,(R^2S) + xAq$. Le sulfhydrate d'ammoniaque donne toujours le sel $3\,(As^2S^3) . S\,(AzH^4)^2$.

Le sulfarsénite de potasse $As^2S^3 . K^2S + 5\,Aq$, bouilli avec de l'eau,

convertit en $K^2S . 2As^2S^3$ et en $K^2S . 3As^2S^3$. Le sulfarsénite de ux $\mathfrak{C}a_{\prime\prime}S . As^2S^3 + 10Aq$ donne par l'eau froide des sels acides $S . 4(As^2S^3) + 10Aq$ et $\mathfrak{C}a_{\prime\prime}S . 9(As^2S^3)$.

Pentasulfure d'arsenic ou *sulfide arsénique*, $(As^2S^3)AsS^5$. — Il ndrait naissance, suivant certains auteurs, par la précipitation ne solution concentrée d'acide arsénique par l'hydrogène sulfuré. peut aussi traiter par l'hydrogène sulfuré la solution d'arséniate de asse et précipiter par l'acide chlorhydrique le sulfarséniate $S^5 3K^2S$ qui se forme. Il ressemble beaucoup au précédent sulfure se comporte dans certains cas comme un mélange de trisulfure et soufre. Ainsi, bouilli avec de l'alcool après avoir été précipité, il de à ce dissolvant du soufre qui cristallise et laisse un résidu de lfure arsénieux; l'ammoniaque faible le dédouble également en soufre t en sulfure arsénieux. Les alcalis et l'ammoniaque concentrés le dis- olvent au contraire intégralement.

On peut le fondre et le sublimer; il se présente alors sous la forme l'une masse amorphe, transparente, jaune-rougeâtre. D'après cela, le entasulfure libre ne semble pas exister et doit être envisagé comme n mélange de trisulfure et de soufre; mais son existence en combi- naisons est établie par celle de nombreux sulfosels définis. En voici, après Nilsson, les principaux types :

$$[As^2S^3 . 3K^2S + 2H^2O]AsS^5 . 3KS + 2HO,$$
$$[As^2S^3 . 3Na^2S + 15H^2O]AsS^5 . 3NaS + 15HO,$$
$$[3As^2S^3 . 5(AzH^4)^2S]3AzS^5 . 5AzH^4S,$$
$$[2As^2S^3 . 5(\mathfrak{C}a_{\prime\prime}S) + 12H^2O]2AsS^5 . 5CaS + 12HO,$$
$$[2As^2S^3 . 5(Mg_{\prime\prime}S) + 20H^2O]2AsS^5 . 5MgS + 20HO.$$

Il existe aussi des sels doubles contenant un sulfarsénite associé à un ulfarséniate.

Lorsqu'on traite par l'acide chlorhydrique une solution étendue et oide de sulfarséniate de soude, le précipité qui se sépare d'abord a une mposition représentée par la formule $[As^2S^3 . 3SH^2]AsS^5 3HS$; il ne erd son hydrogène sulfuré que par une ébullition prolongée. Il existe après cela un acide sulfarsénique $As^2S^5 . 3SH^2$ ou AsS^4H^3, correspon- ant à l'acide arsénique trihydraté AsO^4H^3 et tribasique comme lui.

Le *persulfure d'arsenic* s'obtient, selon Berzélius, en précipitant par alcool une dissolution neutre de sulfarséniate alcalin, filtrant et con- entrant au tiers la liqueur spiritueuse; elle dépose par refroidissement es paillettes cristallines, jaunes et brillantes. Il est probable que ces aillettes, que l'on obtient aussi avec l'alcool et le soufre *seul*, ne sont ue du soufre prismatique souillé d'un peu de sulfure d'arsenic.

Sélénure d'arsenic.

L'arsenic fondu avec du sélénium donne un composé noir, très fu et moins volatil que l'arsenic et le sélénium eux-mêmes, bouillant chaleur rouge. Sa surface est miroitante et sa cassure est vitre brillante.

Phosphure d'arsenic.

Le phosphore et l'arsenic fondus ensemble, à poids égaux et à l de l'air, s'unissent en donnant un composé noir, brillant et ca inflammable, que l'on doit conserver sous l'eau.

Recherche toxicologique de l'arsenic.

Le chimiste expert est fréquemment appelé à rechercher les com arsenicaux dans des aliments, dans des déjections ou dans des org Bien que la substance toxique, dans les cas d'empoisonnement arse soit généralement l'acide arsénieux, l'état sous lequel elle se ren dans les tissus de la victime peut n'être plus le même que l'état in Une fois absorbé, l'acide arsénieux subit des réductions qui le ramèn l'état métallique. C'est très probablement sous cette forme que l'ars se localise dans les organes, tels que le cerveau, la moelle épinière. là résulte la nécessité d'employer des méthodes d'investigation pour s'appliquer non seulement à l'acide arsénieux mais encore à tous l composés arsenicaux en général.

Les réactifs si sensibles que possèdent les chimistes pour déceler l moindres traces d'acide arsénieux ou d'acide arsénique ne sont pas p plicables en présence d'une masse relativement considérable de matiè organiques, comme cela arrive généralement dans les analyses médi légales. Il est avant tout nécessaire d'éliminer les substances étrangè ou de les détruire. La volatilité plus ou moins grande des composés senicaux, la facilité avec laquelle l'acide arsénieux est converti p l'acide chlorhydrique en chlorure d'arsenic susceptible d'être entraî à des températures peu élevées, imposent à l'opérateur des soins sp ciaux, s'il ne veut pas perdre et détruire les vestiges souvent très faibl du poison. Évidemment il ne peut être question ici de carbonisati ou d'incinération à température élevée. L'emploi de l'acide sulfuri concentré, comme moyen de carboniser les matières organiques, é également dangereux et peut donner lieu à des pertes d'arsenic p volatilisation, si l'on ne prend pas certaines précautions. En effet, les

des et les tissus animaux renferment tous des chlorures alcalins que
:ide sulfurique décompose avec production d'acide chlorhydrique et
tant de chlorure d'arsenic volatil. Comme l'acide arsénique résiste à
tion de l'acide chlorhydrique aqueux, on évitera cette cause de perte
: ramenant préalablement l'acide arsénieux, par oxydation, à l'état
cide arsénique, avant de faire intervenir l'acide sulfurique. C'est en
s fondant sur ces principes que M. A. Gautier a prescrit la méthode
ivante pour isoler les composés arsenicaux des matières organiques :
0 grammes de tissus soumis à l'essai, grossièrement découpés, sont
verts dans une capsule avec 30 grammes d'acide azotique pur. On
uffe doucement jusqu'à ce que la masse, d'abord liquéfiée, devienne
queuse. On ajoute alors 6 grammes d'acide sulfurique concentré et
n chauffe encore jusqu'à légère carbonisation, puis on ajoute peu à
u 15 grammes d'acide azotique. On obtient ainsi un charbon facile à
ulvériser, qui cède à l'eau tout son arsenic sous la forme d'acide arsé-
ique. L'auteur du travail a vérifié par de nombreuses expériences
ectes que la présence des chlorures alcalins ne donne lieu à aucune
perdition d'arsenic.

Frésénius indique une marche un peu différente :

100 à 250 grammes de matières suspectes sont introduits dans une
psule en porcelaine et arrosés avec un poids d'acide chlorhydrique
r, d'une densité de 1,12, un peu supérieur au poids de la matière
che contenue dans la masse employée ; puis on ajoute assez d'eau pour
nner au tout la consistance d'une bouillie claire. On chauffe la cap-
le au bain-marie et de 5 minutes en 5 minutes on jette dans le liquide
aud, en remuant, environ 2 grammes de chlorate de potasse, jusqu'à
: que le contenu de la capsule soit devenu jaune clair, bien homogène
fluide ; on ajoute de temps en temps de l'eau pour remplacer celle
i s'évapore. Lorsqu'on a atteint ce point, on ajoute encore une por-
n de chlorate de potasse et on enlève la capsule du bain-marie. Après
roidissement complet, on verse la liqueur sur un filtre en toile ou en
pier blanc et on laisse égoutter. Le liquide filtré, réuni aux eaux de
vage, est chauffé au bain-marie jusqu'à expulsion de toute odeur de
lore, puis on le précipite par un courant d'hydrogène sulfuré soutenu
endant douze heures, à une température de 75°. Le liquide et le pré-
cipité réunis sont conservés pendant douze heures avant la filtration. Le
précipité renferme tout l'arsenic à l'état de sulfure, avec du soufre libre
t une certaine proportion de matières organiques : il est séché et traité
vec précaution par de l'acide azotique fumant, ensuite par l'acide sulfu-
ique concentré, d'abord au bain-marie, puis à une température plus
levée qui ne doit pas dépasser 170°. Le résidu charbonneux est chauffé
u bain-marie avec un mélange de 8 parties d'eau et de 1 partie d'acide

chlorhydrique ; on filtre; la liqueur claire et incolore peut servir aux déterminations de l'appareil de Marsh.

Il est plus prudent d'opérer le traitement des matières suspectes à l'acide chlorhydrique et au chlorate de potasse dans une cornue tubulée, fixée par un bouchon à un ballon tubulé à long col qui porte sur sa tubulure un tube en verre. Dans la tubulure de la cornue se trouve fixé un tube de gros diamètre plongeant jusqu'au fond et fermé en haut par un bouchon ; ce tube sert à l'introduction des fragments de chlorate de potasse. On chauffe la cornue au bain-marie et à la fin de l'expérience on réunit le liquide distillé à celui qui reste dans la panse. De cette manière, on écarte tout danger de volatilisation.

Il est quelquefois utile de démontrer la présence en nature de l'acide arsénieux; dans ce cas, on procède avec soin, par des lavages et par des décantations, à la recherche de grains blancs, denses, mélangés au contenu de l'estomac et de l'intestin grêle ou aux aliments. Le liquide et les matières suspectes sont versés dans un dialyseur, de manière à former une couche de 2 centimètres. Le dialyseur flotte dans un vase extérieur contenant un volume d'eau environ quatre fois plus grand que celui du liquide soumis à la dialyse. Après 24 heures, la moitié ou plus des principes cristalloïdes a traversé la membrane et se retrouve dans le liquide externe. Celui-ci est précipité par l'hydrogène sulfuré, en présence d'un peu d'acide chlorhydrique, et le dépôt est traité comme ci-dessus.

On arrive par ces méthodes à des liquides d'un volume restreint, débarrassés de matières organiques, et qui se prêtent aux recherches par l'appareil de Marsh.

L'appareil de Marsh se compose d'un flacon à deux tubulures contenant du zinc grenaillé pur et bien exempt d'arsenic. Dans la tubulure du milieu se trouve fixé un tube droit plongeant jusqu'au fond et muni d'un entonnoir à la partie supérieure. La seconde tubulure porte, fixé par un bouchon, un tube à angle droit auquel s'adapte un tube plus gros rempli de coton ou d'amiante pour arrêter les gouttelettes acides qui pourraient être entraînées; il se termine par un tube étroit en verre peu fusible, étiré en pointe à son extrémité, long d'environ 50 centimètres. Ce dernier tube, fixé par un bouchon, est entouré sur une partie de sa longeur d'un clinquant, et peut être chauffé au rouge au moyen d'une grille à charbon ou à gaz.

On commence par faire fonctionner l'appareil pendant une demi-heure ou une heure à blanc, en chauffant au rouge sombre la portion entourée de clinquant, et en alimentant avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique étendus, de manière à produire un courant régulier et lent d'hydrogène. Si au bout de ce temps il ne s'est pas produit

u noir, visible au devant de la partie chaude, on peut ajouter tes fractions le liquide suspect. Les acides arsénieux ou arsé- ont réduits et convertis en hydrogène arsénié, que la chaleur dé- en hydrogène et en arsenic venant se déposer un peu au delà puant sous la forme d'un anneau métalllique noir et brillant.

ut ainsi en 2 heures 1/2 à 3 heures expulser d'un appareil de à l'état d'hydrogène arsénié, la totalité de l'acide arsénieux introduit, si la dose n'en est pas trop considérable (0gr,005 au et l'anneau peut être pesé.

ic pur étant difficilement attaqué par l'acide chlorhydrique ou ulfurique, on active la réaction en ajoutant dans l'appareil un bichlorure de platine ; le sulfate de cuivre ne peut servir dans

u d'anneau, on produit des taches en allumant le jet d'hydrogène mité du tube effilé et en écrasant la flamme avec une soucoupe capsule en porcelaine ; nécessairement on ne chauffera plus sur une portion de son étendue. Cette méthode donne des résul- venables quand la proportion d'arsenic n'est pas trop faible, e ne permet pas, comme la précédente, de réunir en un espace la totalité du métalloïde.

neaux et les taches sont ensuite soumis à l'influence de divers : On constate leur volatilité et leur déplacement dans un cou- ydrogène, sous l'influence de la chaleur ; la conversion de l'ar- acide arsénieux par combustion dans l'oxygène ; la disparition eau ou de la tache sous l'influence du chlore et des hypochlo- de la vapeur de brome. Les taches dissoutes dans l'acide ni- onnent un liquide qui laisse par l'évaporation ménagée un résidu evenant rouge-brique après addition d'une goutte de nitrate d'ar- séniate d'argent). Si l'on n'a pas expulsé par la chaleur tout zotique, la coloration brique n'apparaît que lorsqu'on approche uette trempée dans l'ammoniaque caustique.

Combinaisons oxygénées de l'antimoine.

es composés oxygénés, l'antimoine est très voisin de l'arsenic. e arsénieux correspond l'acide antimonieux $(Sb^2O^3)SbO^3$, isodi- ou deux fois isomorphe avec lui ; à l'acide arsénique correspond ntimonique Sb^2O^5.

le degré inférieur d'oxydation de l'antimoine, les tendances s sont plus marquées que pour celui de l'arsenic. Ainsi, l'acide ieux ou oxyde d'antimoine se comporte indifféremment comme

acide ou comme base, tandis que l'acide arsénieux a un caractere acide plus franc.

Ces modifications dans les tendances des éléments d'une même famille se retrouvent généralement à mesure que le caractère métallique devient plus accentué.

On connaît une troisième combinaison d'oxygène et d'antimoine dans les rapports de Sb^2 à O^4, $(Sb^2O^4)\ SbO^4$, et que l'on peut envisager comme formée par l'union de Sb^2O^3 avec Sb^2O^5, antimoniate d'antimoine.

Acide antimonieux ou oxyde d'antimoine, $[Sb^2O^3]\ SbO^3$.

L'acide antimonieux prend naissance directement par l'oxydation de l'antimoine ou du sulfure d'antimoine au contact de l'air. Si l'on chauffe au rouge vif de l'antimoine métallique dans un creuset incliné et mal fermé, le métal s'oxyde peu à peu et vient se sublimer dans les parties moins chaudes du vase, sous la forme de longues aiguilles prismatiques (fleurs argentines d'antimoine); elles sont souillées par un peu d'antimoniate d'antimoine, (Sb^2O^4).

Le procédé le plus avantageux pour obtenir l'acide antimonieux pur consiste à chauffer dans une cornue, à une température élevée, l'oxychlorure d'antimoine connu sous le nom de *poudre d'algaroth*, dont la composition répond à la formule $(Sb^4O^5Cl^2)\ Sb^2O^5Cl$; il se dédouble alors en chlorure d'antimoine et en acide antimonieux qui fond et se prend par le refroidissement en masse cristalline :

$$[3\,(Sb^4O^5Cl^2) = 2\,SbCl^3 + 5\,Sb^2O^3],$$
$$3\,Sb^2O^5Cl = SbCl^3 + 5\,SbO^3.$$

On peut aussi traiter l'oxychlorure d'antimoine ou le sulfate basique d'antimoine par une solution étendue de carbonate de soude, ou bien encore précipiter par l'ammoniaque une solution bouillante d'émétique dans 10 parties d'eau.

L'acide antimonieux cristallise en prismes rhomboïdaux droits, isomorphes avec l'acide arsénieux prismatique, ainsi qu'en octaèdres réguliers. Par le grillage du métal ou de son sulfure on l'obtient principalement en prismes; ceux-ci sont quelquefois surmontés de petits octaèdres réguliers.

Lorsqu'on ajoute du chlorure d'antimoine, par petites doses, à une solution bouillante de carbonate de soude, l'oxyde d'antimoine mis en liberté se dissout d'abord, puis se sépare en petits cristaux dont les uns sont prismatiques et dont les autres sont octaédriques.

L'oxyde naturel se trouve cristallisé tantôt en prismes, tantôt en oc-

ires. La variété octaédrique se rencontre notamment dans la province Constantine en Afrique (antimoine blanc, chaux d'antimoine, exile, antimonblüthe). Les cristaux prismatiques ont pour densité 5,566; cristaux octaédriques ont une densité égale à 5,2-25,33.

'acide antimonieux est facilement fusible et se volatilise entièrement ne température élevée. Sous l'influence de la chaleur, il passe du nc au jaune serin; chauffé au contact de l'air, il se convertit en le intermédiaire. Il est réduit par le charbon et par l'hydrogène. du avec du carbonate de soude, il expulse l'acide carbonique, mais nasse épuisée par l'eau cède à ce dissolvant tout son alcali en lais- t un résidu d'oxyde. L'acide chlorhydrique concentré le dissout avec duction de chlorure d'antimoine. L'acide nitrique convertit l'oxyde ntimoine en oxyde intermédiaire, ou en acide antimonique.

L'action réductrice de l'oxyde d'antimoine se révèle dans plusieurs onstances. En poudre fine, ou dissous dans la potasse, il réduit le rate d'argent ammoniacal, avec production d'oxydule d'argent noir et soluble dans l'ammoniaque; il décolore également l'hypermanganate potasse, et précipite l'or des solutions de chlorure d'or.

L'hydrate antimonieux obtenu par précipitation d'une solution de lorure d'antimoine par la potasse ou par l'ammoniaque est soluble dans excès de potasse caustique ou de carbonate alcalin, insoluble dans mmoniaque et le carbonate d'ammoniaque.

L'oxyde d'antimoine se comporte vis-à-vis des acides forts comme une se faible, susceptible de former des sels, que l'eau décompose facile- nt en acide et en oxyde. Ils renferment généralement 1 molécule ou équivalent d'acide pour 1 molécule ou 1 équivalent d'oxyde.

Acide antimonique, $[Sb^2O^5]$ SbO^5.

On connaît l'acide antimonique anhydre et l'acide hydraté.

Le premier s'obtient en chauffant modérément les hydrates. On peut ssi dissoudre l'antimoine dans l'eau régale, concentrer sa solution, outer de l'acide azotique fort au résidu, évaporer de nouveau et chasser xcès d'acide nitrique par une calcination ménagée, au-dessous du ouge sombre.

L'antimoine traité directement par un excès d'acide nitrique très con- ntré fournit également de l'acide antimonique comme résidu, lors- u'on a expulsé l'excès d'acide nitrique par la chaleur. L'acide antimo- ique anhydre constitue une poudre jaune clair, insoluble dans l'eau et ans les acides, l'acide chlorhydrique excepté, il fait virer facilement le apier de tournesol humide.

Sous l'influence d'une température élevée, au rouge, il dégage de

l'oxygène, et se convertit en oxyde intermédiaire. L'acide chlorhydrique le dissout à chaud; si l'on ajoute à la liqueur de l'iodure de potassium, il se sépare de l'iode libre. Cette réaction permet de distinguer l'acide antimonique de l'acide antimonieux qui se dissout dans l'acide chlorhydrique, mais sans agir sur l'iodure de potassium. L'acide antimonique fondu avec les carbonates alcalins en chasse l'acide carbonique et donne des antimoniates. Il ne produit pas de coloration noire avec le nitrate d'argent ammoniacal. La potasse caustique bouillante le dissout aisément. D'après M. Fremy (*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XXIII, p. 404), il existe plusieurs hydrates d'acide antimonique. Celui que l'on obtient en précipitant par l'acide azotique la solution aqueuse de l'antimoniate de potasse gommeux (voyez *Antimoniates*)[1], séché à la température ordinaire dans un courant d'air, renferme 21,7 pour 100 d'eau et correspond à la formule ($Sb^2O^5\,5\,H^2O$) $SbO^5\,5\,HO$.

Selon Geuther, l'acide antimonique, séparé de l'antimoniate de potasse par un acide retient 3 molécules d'eau après lavage et dessiccation prolongée au contact de l'air; il répond à la formule $Sb^2O^5 . 3\,H^2O$ ou SbO^4H^3; il correspondrait à l'acide phosphorique normal ou trihydraté. A 175° il perd 2 molécules d'eau et donne $Sb^2O^5H^2O$ ou SbO^5H^2 qui serait le véritable acide méta-antimonique; enfin, à 275° il se déshydrate complètement, et se transforme à 300° avec perte d'oxygène en oxyde intermédiaire.

On obtient le même acide hydraté en faisant détoner de l'antimoine avec 4 fois son poids de salpêtre, et en lavant la masse d'abord avec de l'eau, puis avec de l'acide nitrique.

L'acide qui se précipite lorsqu'on décompose le perchlorure d'antimoine par l'eau paraît être un hydrate distinct de l'acide antimonique; il renferme 17,5 pour 100 ou 4 molécules d'eau [$Sb^2O^5\,4\,H^2O$]. $SbO^5\,4\,HO$ (Fremy, *loc. cit.*). Selon Daubrawa (*Ann. der Chemie und Pharm.*, t. CLXXXVI, p. 110), l'acide méta-antimonique de M. Fremy renferme 4 molécules d'eau, après dessiccation sur une plaque de gypse, comme l'a indiqué ce dernier; séché sur l'acide sulfurique, il perd 1 molécule d'eau et se change en $Sb^2O^5\,3\,H^2O$; à 100° il perd une nouvelle molécule d'eau et se convertit en acide pyro-antimonique $Sb^2O^5\,2\,H^2O$, qui se transforme à 200° en acide à 1 molécule $Sb^2O^5H^2O$ et donne ensuite de l'acide anhydre à 275°. Cet hydrate méta-antimonique se dissout à la longue dans l'ammoniaque froide, dans laquelle l'acide antimonique est tout à fait insoluble; il semble également se dissoudre plus rapidement dans les acides, ainsi que dans une

1. L'antimoniate gommeux de potasse se prépare en faisant détoner l'antimoine avec 4 parties de salpêtre, en lavant la masse à l'eau froide et en dissolvant le résidu dans l'eau bouillante.

nde quantité d'eau froide; du reste il se convertit facilement, même sein de l'eau, en acide antimonique hydraté ordinaire. Ces différences sont si légères, qu'il est difficile de leur accorder une grande portance. Cependant l'existence de plusieurs espèces d'antimoniates, livers degrés de saturation et contenant des proportions variables au, est un argument en faveur d'acides hydratés multiples, plus ou ins basiques et se rapprochant des hydrates de l'acide phosphorique. 'acide antimonique hydraté se présente sous la forme d'une poudre nche très fine, un peu soluble dans l'eau et rougissant le papier de nesol humide; il est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, out à chaud; la solution additionnée peu à peu d'eau laisse repréter l'hydrate, tandis que si l'on ajoute brusquement une grande ntité d'eau, elle se maintient limpide. Les alcalis caustiques et carnatés le dissolvent en faibles proportions, en formant des antiniates.

Nous donnons dans le tableau suivant les formules des antimoniates alins, en renvoyant pour leurs caractères généraux au chapitre qui te des antimoniates :

timoniate anhydre insoluble.	$\left[\begin{matrix}Sb^2O^5K^2O\\ \text{ou } SbO^5K\end{matrix}\right] SbO^5KO$ correspondant au métaphosphate de potasse.
timoniate hydraté, gommeux et soluble. .	$[Sb^2O^5K^2O + 5H^2O]\ SbO^5KO + 5HO$.
même sel séché à 160° et redevenu insoluble.	$[Sb^2O^5K^2O + 3H^2O]\ SbO^5KO + 3HO$.
ntimoniate de potasse précipité par l'acide arbonique de la solution du sel gommeux.	$[2Sb^2O^5 . K^2O + 6H^2O]\ 2SbO^5 . KO + 6HO$. Berzélius et Fremy ou $[3Sb^2O^5 . K^2O + 10H^2O]\ 3SbO^5 . 2KO + 10HO$. Heffter.
timoniate basique déliquescent ou métantimoniate neutre de Fremy.	$[Sb^2O^5 . 2K^2O + x\,Aq]\ SbO^5 . 2KO + Aq$.
timoniate grenu ou biméta-antimoniate de Fremy	$[Sb^2O^5 . K^2O + 7H^2O]\ SbO^5 . KO + 7HO$.
même sel séché à 200°.	$\left[\begin{matrix}Sb^2O^5 . K^2O + H^2O\\ \text{ou } Sb^2O^7K^2H^2.\end{matrix}\right] \begin{matrix}SbO^5KO + HO.\\ SbO^5 . HOKO.\end{matrix}$

dernier sel correspond au pyrophosphate acide de potasse.

Oxyde intermédiaire d'antimoine, $[Sb^2O^4]\ SbO^4$.

'oxyde intermédiaire s'obtient comme résidu de la calcination de ide antimonique, et dans l'attaque de l'antimoine par l'acide azote; c'est une poudre blanche, devenant jaune à chaud, infusible et non tile, insoluble dans l'eau. Traité par les alcalis caustiques ou fondu ec des carbonates alcalins, puis dissous dans l'eau, il se comporte mme un mélange d'acides antimonieux et antimonique; la liqueur offre

les caractères de ces deux oxydes. Ainsi, elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal et le chlorure d'or, après avoir été acidulée avec de l'acide chlorhydrique. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique; la solution additionnée d'iodure de potassium donne lieu à la mise en liberté d'iode.

Chlorures, oxychlorures, bromure, iodure, fluorure d'antimoine.

L'antimoine se comporte vis-à-vis du chlore comme le phosphore et fournit directement, suivant les proportions des éléments réagissants, du protochlorure ($SbCl^3$), ou du perchlorure ($SbCl^5$). Tous deux sont volatils. Le perchlorure a une tendance marquée à céder 2 atomes de chlore et à repasser à l'état de protochlorure.

Proto ou trichlorure d'antimoine, $SbCl^3$.

Il est connu depuis longtemps sous le nom de *beurre d'antimoine* qu'il doit à sa consistance butyreuse. Il présente, à la température ordinaire, les apparences d'une masse solide, incolore et transparente, cristalline et assez molle; en fondant à 73°,2, il donne un liquide oléagineux qui bout à 218° (223° corrigé). Sa densité de vapeur est égale à 8,1.

Le trichlorure d'antimoine se prépare facilement en distillant dans une cornue en verre, qui communique avec un ballon à long col, soit un mélange de 3 parties de bichlorure de mercure et de 1 partie d'antimoine en poudre fine, soit un mélange de 7 parties de bichlorure de mercure et de 3 parties de sulfure d'antimoine pulvérisé. Dans le premier cas, il se sépare du mercure; dans le second, il reste du sulfure de mercure. On peut aussi distiller un mélange de 1 partie de sulfate antimonieux $Sb^2O^3 . SO^3$ et de 2 parties de sel marin.

La solution du sulfure d'antimoine naturel dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, qui reste comme produit secondaire de la préparation de l'hydrogène sulfuré, fournit également à la distillation du beurre d'antimoine, lorsqu'on a expulsé l'acide chlorhydrique aqueux qui l'accompagne.

La concentration de cette liqueur est très pénible, à cause des violents soubresauts provoqués par des dépôts de chlorure de plomb formé en même temps aux dépens des impuretés du sulfure d'antimoine naturel. Il convient, dans ce cas, d'opérer la première évaporation dans une capsule en porcelaine, en séparant de temps en temps le dépôt par décantation; lorsque l'on voit apparaître des fumées blanches, on achève la distillation dans une cornue lutée, en chauffant latéralement comme pour

l'acide sulfurique. Dès que l'acide chlorhydrique libre est à peu près entièrement éliminé, il se dépose du sulfure d'arsenic que l'on sépare.

Le beurre d'antimoine ne peut être mis en présence de l'eau sans qu'il y ait décomposition partielle et précipitation d'une poudre blanche (poudre d'algaroth) avec mise en liberté d'acide chlorhydrique. La présence de cet acide libre donne de la stabilité à une autre portion du chlorure qui se dissout alors sans altération. La quantité d'acide chlorhydrique que doit contenir l'eau pour que le beurre d'antimoine ne soit plus décomposé augmente avec la température. Pour chaque température il y a une limite de décomposition (Ditte).

D'après Sabanéjeff, 1 molécule de trichlorure d'antimoine se dissout sans décomposition dans 1,5 à 2 molécules d'eau. En évaporant le liquide, le chlorure se sépare intact. Une plus grande quantité d'eau provoque une décomposition. Les précipités formés en employant de 2 à 4,5 molécules d'eau pour 1 de trichlorure, débarrassés par l'éther ou par le sulfure de carbone de l'excès de trichlorure qu'ils renferment, offrent une composition constante, représentée par la formule $SbOCl$. Jusqu'à 10 molécules d'eau les précipités deviennent cristallins au bout de quelque temps. En prenant plus de 4 parties d'eau pour 1 partie de trichlorure, les précipités prennent immédiatement une apparence cristalline et ont pour formule $2(SbOCl) . Sb^2O^3$. Lorsque la proportion d'eau dépasse 75 parties, ils sont amorphes et représentent des mélanges en proportions variables du corps précédent avec de l'oxyde antimonieux Sb^2O^3. Avec l'eau bouillante on obtient toujours le composé $Sb^4O^5Cl^2$, l'oxychlorure $SbOCl$ se convertissant dans ces conditions en ce produit. De même, l'oxychlorure sec perd sous l'influence de la chaleur du trichlorure, en donnant $Sb^4O^5Cl^2$, qu'une température plus élevée change en trichlorure et en acide antimonieux.

En chauffant en vase clos à 160° un mélange moléculaire de trichlorure et d'alcool absolu, on voit se déposer des cristaux d'oxychlorure $SbOCl$ insolubles dans l'alcool et l'éther; avec 3 molécules d'alcool à 150°, il se dégage du chlorure d'éthyle et de l'acide chlorhydrique, et l'on obtient une poudre cristalline, formée de prismes rhomboïdaux droits du corps $Sb^4O^5Cl^2$.

Les oxychlorures précédents ne sont pas les seuls réalisables. Selon Schneider, le trichlorure d'antimoine bouillant dissout 1 partie sur 15 d'oxyde d'antimoine, la masse se prend par le refroidissement en cristaux contenant 22 molécules de trichlorure pour 1 molécule d'oxyde d'antimoine. Suivant M. Peligot, la poudre d'algaroth obtenue par l'eau froide renferme $SbCl^3 + Sb^2O^3 = 3(SbOCl)$; par l'eau chaude on obtient le composé $2SbCl^3 + 5Sb^2O^3 = 3(Sb^4O^5Cl^2)$. Ces résultats s'ac-

cordent avec ceux de Sabanéjeff, qui n'a fait que mieux préciser les conditions dans lesquelles se forment les deux oxychlorures principaux.

Lorsqu'on laisse tomber goutte à goutte de l'eau dans du pentachlorure d'antimoine refroidi par de la glace, dans la proportion de 1 molécule pour 1 molécule, il se produit une masse cristalline jaunâtre, compacte, qui fond par la chaleur, entre en ébullition et se concrète de nouveau par refroidissement, sans dégager d'eau. Sa composition correspond à la formule $SbOCl^3$. C'est un oxychlorure analogue à celui du phosphore. La chaleur le transforme en $SbOCl + Cl^2$.

La poudre d'algaroth traitée par une solution de carbonate de soude est entièrement convertie en oxyde d'antimoine; un lavage prolongé à l'eau élimine également tout le chlore et laisse de l'acide antimonieux.

Le trichlorure bouillant dissout du sulfure d'antimoine; en se refroidissant, le liquide se prend en une masse cristalline jaune, contenant 22 molécules de $SbCl^3$ pour 1 molécule de Sb^2S^3; l'alcool absolu la décompose en chlorure d'antimoine, qui se dissout, et en une poudre rouge dont la composition serait représentée par la formule $11\,Sb^2S^3 . 2\,SbCl^3$ (?) (Schneider.)

Perchlorure ou pentachlorure d'antimoine, $SbCl^5$.

Liquide incolore, fumant, à odeur forte et irritante, solidifiable à —20° et fondant de nouveau à —6°. Il ne peut être distillé sans éprouver une décomposition partielle en chlore et en trichlorure.

On le prépare en traitant l'antimoine par un rapide courant de chlore et en distillant en présence d'un excès de ce gaz; on peut aussi saturer le trichlorure par le chlore sec.

Il attire peu à peu l'humidité de l'air et se convertit en une masse cristalline blanche qui obstrue la tubulure des flacons à l'émeri mal bouchés dans lesquels on le conserve. L'addition d'eau le convertit en acide chlorhydrique et en hydrate d'acide antimonique (acide méta-antimonique de M. Fremy). Si la proportion d'eau employée est suffisante, le liquide reste clair. Le perchlorure d'antimoine, en raison du peu d'énergie avec laquelle sont combinés deux de ses atomes de chlore, constitue un chlorurant énergique que l'on emploie fréquemment pour opérer des substitutions chlorées. C'est ainsi qu'il convertit le sulfure de carbone en chlorures de soufre et de carbone en passant lui-même à l'état de trichlorure.

Les chlorures d'antimoine sont susceptibles de s'unir avec d'autres chlorures. L'on connaît des combinaisons définies et cristallisées de trichlorure avec les chlorures alcalins $SbCl^3 . 3ClHAzH^3 + 1,5\,H^2O$; $SbCl^3 . 3KCl$; $SbCl^3 . 3NaCl$; $SbCl^3 . Ba_nCl^2 + 2,5\,H^2O$; on a aussi obtenu

mbinaisons de perchlorure avec l'acide cyanhydrique et le chlo-
le cyanogène : $SbCl^5 . 3CyH$; $SbCl^5 . ClCy$.
ydrogène sulfuré convertit le perchlorure en chlorosulfure $SbCl^3S$.

Tribromure d'antimoine, $SbBr^3$.

: forme directement. Masse cristalline incolore, fusible vers 90° et
nt à 275° (corrigé); décomposable par l'eau.

Triiodure d'antimoine, SbI^3.

ion de l'iode et de l'antimoine est assez énergique pour provoquer
plosions si l'on n'opère pas le contact des deux corps peu à peu et
précaution. Le triiodure est solide, rouge, cristallin, fusible et
en donnant des vapeurs rouges, isomorphe avec l'iodure de bis-
L'eau le décompose avec production d'un oxyiodure jaune. Il
ux iodures alcalins et donne des composés cristallisés :

$$2SbI^3 . 3IK + 3H^2O; \quad 2SbI^3 . 3INa + 12H^2O;$$
$$4SbI^3 . 3(IAzH^3) + 9H^2O; \quad 2SbI^3 . 3(IAzH^3) + 3H^2O;$$
$$SbI^3 . 4(IAzH^3) + 3H^2O; \quad SbI^3 . I^2Ba_{''} + 9H^2O.$$

Fluorure d'antimoine, $SbFl^3$.

obtient sous la forme d'octaèdres du système rhombique en dissol-
xyde d'antimoine dans l'acide fluorhydrique et en évaporant la
. Il n'est pas volatil et se dissout facilement dans l'eau sans
osition. Il s'unit aux fluorures alcalins en donnant des compo-
nis et cristallisés :

$^3 . 2KFl$; $SbFl^3 . 3NaFl$; $SbFl^3 . 2(FlAzH^4)$; $SbFl^3 . 2LiFl$.

Sulfures et oxysulfures d'antimoine.

Trisulfure d'antimoine, $[Sb^2S^3]$ SbS^3.

isulfure correspond à l'acide antimonieux; c'est un produit natu-
représente le seul minerai d'antimoine; il se rencontre en filons
s terrains anciens et de transition, où il forme des masses à tex-
stalline. Pour le débarrasser de sa gangue quartzeuse, on utilise
ement la facilité avec laquelle il fond. Le minerai trié à la main
oduit dans des cylindres en terre réfractaire P, fermés à la partie
ure par un couvercle et reposant sur une plaque en terre cuite

percée d'un trou D, ainsi que le fond du cylindre. Ces espèces de c sets sont chauffés par la flamme des foyers G. Le sulfure d'antimoi liquéfié par la chaleur, s'écoule dans des pots ou creusets Q, où il se

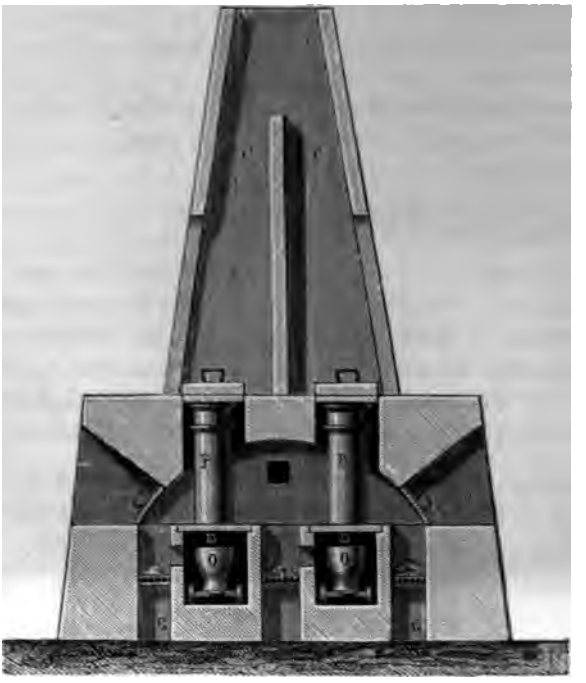


Fig. 122. — Préparation du sulfure d'antimoine.

difie en pains (fig. 122). On obtient un produit identique avec le naturel raffiné en fondant ensemble le soufre et l'antimoine d proportions convenables.

Le trisulfure solidifié après fusion est gris-noir, à éclat demi lique, à cassure cristalline radiée, laissant apercevoir nettem longues aiguilles prismatiques. Il est assez tendre, facile à réd une poudre noirâtre, couleur de graphite. Densité = 4,62. Il es fusible pour se liquéfier dans la flamme d'une bougie lorsqu'on un éclat mince de ce corps. Au rouge blanc, il émet d'abo vapeurs et peut être distillé dans un courant d'azote. Les crista lés que l'on rencontre souvent dans la nature sont des prismes tenant au quatrième système.

Le sulfure d'antimoine préparé par voie humide est amorphe une couleur brune ou brun-rouge, rouge-orangé à l'état hydr l'obtient sous cette forme en précipitant par un excès d'hydrogè furé une solution d'émétique (tartrate double de potasse et

ıtimoine) ou de trichlorure dans l'acide tartrique aqueux, et en sé-
nt vers 200° le dépôt lavé. On peut aussi épuiser par l'acide tar-
que ou par l'acide sulfurique étendu le kermès minéral (mélange de
fure et d'oxyde), de manière à dissoudre l'oxyde, ou décomposer par
acide le sulfantimonite de soude obtenu par l'ébullition du sulfure
ntimoine cristallisé avec une lessive de soude. D'après Fuchs, le sul-
e d'antimoine fondu et brusquement refroidi se solidifie en masse
orphe donnant une poudre rouge-brun.

Lorsqu'on grille le sulfure d'antimoine au contact de l'air, il se dégage
l'acide sulfureux; l'oxyde d'antimoine qui prend naissance en même
ıps s'unit au sulfure non encore altéré, en produisant des oxysulfures
ibles dont l'apparence varie avec la richesse en oxyde. Ils se pré-
tent après refroidissement sous la forme de masses vitreuses brunes,
s ou moins transparentes, connues sous les noms de *crocus* et de
re d'antimoine. Le verre contient 8 parties d'oxyde pour 1 partie de
ure, tandis que le foie d'antimoine ou crocus contient 2 parties de
ure pour 8 d'oxyde; ce dernier est opaque; le premier, au contraire,
transparent et jaune-rougeâtre.

ar l'action d'une solution d'hyposulfite de soude sur une solution
eurre d'antimoine ou d'émétique et sous l'influence de la chaleur,
ıbtient un oxysulfure remarquable par sa belle couleur rouge; il a
employé dans la peinture et l'impression des tissus sous le nom de
nillon d'antimoine. Bœttger prescrit de mélanger dans une terrine
solutions concentrées de beurre d'antimoine et d'hyposulfite de
le et de chauffer au bain-marie vers 30°. Le précipité, d'abord jaune-
ıgé, se fonce de plus en plus et devient rouge. A ce moment on
e de chauffer et on lave le dépôt à l'eau acidulée à l'acide chlor-
rique, puis à l'eau pure. E. Kopp préfère employer des solutions éten-
s. Selon M. Plessy, le vermillon d'antimoine serait un hydrate de
ulfure $Sb^2S^3 + H^2O$; d'après les recherches plus récentes de Wagner,
enferme $2Sb^2S^3 . Sb^2O^3$.

e trisulfure d'antimoine constitue un sulfacide susceptible de s'unir
sulfures alcalins et de former des sulfosels. Dans la nature on le
ıve combiné en diverses proportions aux sulfures de plomb, de cuivre
l'argent; tels sont la bournonite, $3CuS . Sb^2S^3 + 2(3PbS . Sb^2S^3)$;
inkénite, $PbS . Sb^2S^3$; le jamesonite, $3PbS . 2Sb^2S^3$; la plagionite,
$bS . 3Sb^2S^3$; l'argent rouge, $6Ag^2S . Sb^2S^3$ et $3Ag^2S . Sb^2S^3$.

'acide chlorhydrique concentré attaque le sulfure d'antimoine et
ne du chlorure et de l'hydrogène sulfuré; l'acide nitrique l'oxyde
rgiquement; le soufre est en partie mis en liberté, en partie oxydé
s la forme d'acide sulfurique et l'antimoine est converti en acide an-
ıonique ou en oxyde intermédiaire.

Au rouge, l'hydrogène et certains métaux, tels que le fer, le zinc, le cuivre, désulfurent complètement le trisulfure d'antimoine et mettent le métal en liberté.

On utilise la réaction du fer sur le sulfure d'antimoine pour préparer industriellement l'antimoine libre. A cet effet, on chauffe sur la sole

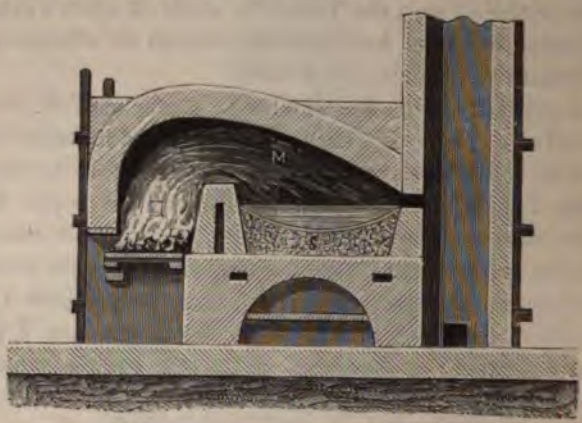


Fig. 123. — Préparation de l'antimoine par la réduction du sulfure.

d'un four à reverbère M un mélange des deux corps. La sole est concave, formée de sable et d'argile battus et offre à son centre un canal pour l'écoulement du métal réduit (fig. 123).

Le cyanure de potassium le réduit également sous l'influence de la chaleur avec production de sulfocyanure et de sulfantimonite.

Bouilli avec une lessive de potasse ou de soude, il donne du sulfure alcalin et de l'oxyde d'antimoine, d'après l'équation

$$Sb^2S^3 + 6(KH\Theta) = Sb^2\Theta^3 + 3(K^2S) + 3H^2\Theta.$$

Si le sulfure d'antimoine est en excès, il se dissout à la faveur du sulfure alcalin en donnant un sulfantimonite avec excès de sulfure d'antimoine ; ce dernier se dépose de nouveau par le refroidissement sous la forme d'un volumineux précipité amorphe, brun, connu sous le nom de *kermès minéral*. Le kermès est une préparation pharmaceutique à base de sulfure d'antimoine amorphe, auquel se trouvent mélangés un peu de sulfantimonite alcalin et plus ou moins d'oxyde d'antimoine cristallisé, suivant le mode d'obtention.

Simon et Cluzel préparent le kermès par l'ébullition de 1 partie de sulfure d'antimoine naturel finement pulvérisé avec 20 à 25 parties de carbonate de soude supposé desséché et 250 parties d'eau. Dans ces conditions, il se dégage de l'acide carbonique et il se forme un sulfanti-

monite sursaturé de sulfure ; l'oxyde d'antimoine correspondant au sulfure alcalin qui prend naissance reste également en solution à la faveur de la liqueur alcaline bouillante. Par le refroidissement il se dépose du sulfure d'antimoine amorphe retenant du sulfantimonite ainsi que de l'oxyde d'antimoine cristallisé et visible au microscope.

On peut aussi fondre dans un creuset un mélange de 5 parties de sulfure d'antimoine et de 3 parties de carbonate de soude, pulvériser la masse refroidie et l'épuiser par l'eau bouillante. Le liquide filtré chaud laissera déposer le kermès par refroidissement. Dans ce cas l'eau mère du kermès contient du sulfantimonite alcalin, que les acides décomposent avec précipitation de pentasulfure hydraté, jaune-rougeâtre, connu sous le nom de *soufre doré d'antimoine*. La production par voie sèche du sulfantimoniate de soude est accompagnée d'une séparation d'antimoine à l'état métallique :

$$5Sb^2S^3 = 4Sb + 3Sb^2S^5.$$

Pentasulfure d'antimoine, $[Sb^2S^3]$ SbS^3.

Il constitue un sulfacide bien caractérisé, susceptible de s'unir aux sulfures alcalins en donnant des sels cristallisables. Celui de soude, entre autres, est remarquable par la facilité avec laquelle il cristallise en volumineux tétraèdres incolores ou jaune clair, du système régulier. Ce composé, connu aussi sous le nom de *sel de Schlippe*, sert à la préparation du pentasulfure d'antimoine ou soufre doré d'antimoine. Il suffit, en effet, de décomposer sa solution aqueuse par de l'acide sulfurique étendu et pur pour précipiter l'acide sulfantimonique, le sulfure alcalin qui le tenait en dissolution étant transformé en hydrogène sulfuré et en sulfate de soude.

Le sulfantimoniate de soude $[Sb^2S^5.3Na^2S + 18H^2O]$ $SbS^3 3NaS + 18HO$ peut être obtenu de diverses manières. On triture ensemble 18 parties de sulfure d'antimoine finement pulvérisé, 12 parties de carbonate de soude desséché, 13 parties de chaux et 3 parties 1/4 de soufre ; le mélange est introduit dans un flacon que l'on remplit d'eau et que l'on abandonne à lui-même en agitant fréquemment. Le liquide, concentré d'abord à feu nu, puis dans le vide, abandonne le sel en volumineux tétraèdres. On peut aussi faire bouillir dans une chaudière en fonte 3 parties de sel de soude cristallisé, 5 parties d'eau et 1 partie de chaux vive éteinte avec 3 parties d'eau ; lorsque la caustification de l'alcali est opérée, on ajoute 2 parties de sulfure d'antimoine et 1/3 partie de soufre en fleur et on continue l'ébullition durant 1 heure 1/2 à 2 heures. La couleur grise que prend d'abord le liquide ayant disparu, on filtre et on concentre.

Le soufre doré est plus beau de couleur si l'on a soin de verser la solution de sulfantimoniate dans l'acide sulfurique étendu, au lieu de procéder à l'inverse.

Le pentasulfure pur, préparé avec le sulfantimoniate de soude cristallisé, se présente sous la forme d'une poudre amorphe, légère, de couleur orangé foncé ou brun-rouge. Chauffé à l'abri de l'air, il donne un sublimé de soufre, en laissant un résidu de trisulfure.

D'après divers auteurs, le pentasulfure précipité de ses combinaisons salines ne serait plus qu'un mélange de soufre et de trisulfure. Il paraît certain que le produit sec cède du soufre au sulfure de carbone, mais on n'est pas d'accord sur la proportion de soufre ainsi enlevée. Selon Mitscherlich, ce dissolvant enlèverait 2 atomes de soufre, tandis que Rammelsberg n'a pu en extraire que 2 pour 100 ; enfin, suivant Braun, le pentasulfure épuisé par le sulfure de carbone laisse un résidu qui renfermerait Sb^2S^4 et correspondrait à l'oxyde intermédiaire. L'ammoniaque concentrée dissout le pentasulfure très divisé. La potasse et la soude caustique le convertissent en un mélange de sulfantimoniate et d'antimoniate alcalins.

L'acide chlorhydrique concentré le transforme en perchlorure d'antimoine, avec dégagement d'hydrogène sulfuré, tandis qu'une solution de perchlorure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique étendu ou dans l'acide tartrique est précipitée par l'acide sulfhydrique sous la forme de pentasulfure (voyez *Sulfantimoniates* et *Sulfantimonites*).

Séléniures d'antimoine.

Le sélénium s'unit à l'antimoine en deux proportions et donne des composés correspondants aux sulfures :

$$(Sb^2Se^3)\ SbSe^3 ; \quad (Sb^2Se^5)\ SbSe^5.$$

On les forme dans des conditions analogues : le trisélénure, en fondant ensemble parties égales des deux éléments, ou en précipitant par l'hydrogène sélénié une solution d'émétique ; le pentaséléniure, en précipitant à l'abri de l'air par l'acide chlorhydrique une solution de sélénioantimoniate de soude.

Le trisélénure constitue une masse métallique, à structure cristalline fibreuse, gris de plomb, fusible au rouge.

Le sélénioantimoniate de soude $[Sb^2Se^5\ 3\ Na^2Se + 18\ H^2O]\ SbSe^5\ 3NaSe + 18HO$, isomorphe avec le sulfantimoniate, s'obtient en fondant ensemble 4 parties de carbonate de soude pur, 6 parties de trisélénure d'antimoine, 3 parties de sélénium et 1 partie de charbon en poudre. La

masse fondue et refroidie est pulvérisée et bouillie avec de l'eau additionnée de 2 parties de poudre de sélénium. On décante après repos à l'abri de l'air, puis on concentre et on précipite le sélénioantimoniate par l'alcool.

Tellurures d'antimoine.

On connaît deux composés de tellure et d'antimoine; l'un, [$SbTe$] $SbTe^2$, est gris d'acier; le second, [Sb^2Te^3] $SbTe^3$, est blanc d'étain. Tous deux sont cristallisés et se préparent par la fusion des éléments constituants réunis en proportions convenables.

Phosphure d'antimoine.

Il s'obtient sous la forme d'une masse métallique blanche et cassante, par la fusion du phosphore avec l'antimoine ou de ce dernier avec un mélange de charbon et d'acide phosphorique.

Combinaisons du bismuth.

La série d'oxydation du bismuth est parallèle à celle de l'antimoine, et comprend l'oxyde de bismuth [Bi^2O^3] BiO^3, l'oxyde intermédiaire (Bi^2O^4) BiO^4, l'acide bismuthique (Bi^2O^5) BiO^5, plus un oxydule de bismuth (Bi^2O^2) BiO^2 qui n'a pas son analogue dans la série des oxydes de l'antimoine. Les caractères acides de l'oxyde Bi^2O^5 sont moins marqués que ceux de l'acide antimonieux.

Oxydule de bismuth, [Bi^2O^2] BiO^2.

Il s'obtient en réduisant l'oxyde de bismuth par une solution de stannite de soude. On dissout dans l'acide chlorhydrique équivalents égaux d'oxyde de bismuth et de protochlorure d'étain, et l'on verse la solution dans un excès de soude ou de potasse moyennement concentrée. L'oxyde de bismuth cède un tiers de son oxygène au protoxyde d'étain; celui-ci passe à l'état d'acide stannique, que l'alcali dissout entièrement; il reste un précipité volumineux,

$$Bi^2O^3 + SnO = Bi^2O^2 + SnO^2.$$

L'oxyde est brun-noir; séché à 100°, il se présente sous la forme d'une poudre cristalline d'un noir gris, très oxydable et brûlant à l'air comme de l'amadou. Le même composé prend naissance lorsqu'on chauffe le bismuth au contact de l'air à une température peu au-dessus de son point de fusion.

Oxyde de bismuth, $[Bi^2O^3]$ BiO^3.

Il s'obtient par l'oxydation directe du bismuth à une température voisine du rouge, par la calcination du nitrate ou du carbonate de bismuth, ou en précipitant par la potasse caustique une solution bouillante d'un sel de bismuth, nitrate, chlorure ou sulfate.

Il est solide, jaune pâle, sans saveur et insoluble dans l'eau; sa densité est de 8,2; il est fusible au rouge en un liquide brun qui se fige en une masse jaune cristalline. A l'état de fusion il attaque et perce facilement les creusets, comme la litharge.

L'oxyde de bismuth a des tendances basiques marquées et se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide azotique.

Fondu avec les hydrates alcalins, il fournit cependant des combinaisons cristallines encore mal étudiées, dans lesquelles il joue le rôle d'acide. En fondant l'oxyde de bismuth avec de la potasse, on peut l'obtenir sous la forme de prismes rhomboïdaux droits. L'hydrogène le réduit aisément.

En ajoutant de la potasse à une solution d'un sel de bismuth, on voit se précipiter des flocons blancs qui se dessèchent à la température ordinaire en une poudre blanche (hydrate d'oxyde de bismuth). Cet hydrate se convertit en oxyde anhydre par la seule ébullition au sein de la liqueur alcaline où il s'est formé.

Acide bismuthique, $[Bi^2O^5]$ BiO^5.

Un courant rapide de chlore, dirigé à travers une solution de potasse tenant en suspension de l'hydrate d'oxyde de bismuth, convertit celui-ci en une poudre rouge d'oxyde intermédiaire qui, lavée à l'acide azotique étendu, puis à l'eau et séchée à 100°, offre la composition $[Bi^2O^5H^2O]$ BiO^5HO; le même hydrate bismuthique prend naissance si l'on ajoute du sous-nitrate de bismuth à de la soude fondue, et si l'on maintient la masse en fusion jusqu'à ce qu'elle ait pris une couleur noire. Lavée à l'eau bouillante, elle donne un résidu qu'on traite par l'acide azotique étendu et froid, puis par l'eau. Cet hydrate perd son eau à 190° et se convertit en une poudre brune d'acide anhydre, qu'une température un peu plus élevée transforme en oxyde de bismuth et en oxygène. L'acide bismuthique anhydre est très instable; mis en présence des acides sulfurique et azotique concentrés, il dégage de l'oxygène; avec l'acide chlorhydrique il donne du chlore :

$$Bi^2O^5 + 10\,ClH = 2\,BiCl^3 + 5\,H^2O + Cl^4.$$

l décompose l'eau oxygénée en passant lui-même à l'état d'oxyde ermédiaire Bi^2O^4. L'acide anhydre est sans action sur les alcalis en ution aqueuse; l'acide hydraté se dissout dans la potasse bouillante a liqueur convenablement neutralisée laisse précipiter un composé le $[Bi^2O^5KHO]\ BiO^5KOHO$.

D'après Bœdecker, une solution de nitrate de bismuth traitée par un ès de cyanure de potassium donne un précipité brun foncé, répondant formule $[Bi^2O^5\ 2H^2O]\ BiO^5\ 2HO$, ne perdant son eau qu'à 150°.

L'oxyde de bismuth chauffé avec un mélange de potasse et de chlorate potasse se convertit en bismuthate de formule $Bi^2O^5K^2O$.

Oxyde intermédiaire de bismuth, $[Bi^2O^4]\ BiO^4$.

Cet oxyde prend naissance dans des conditions analogues à celles qui rnissent l'acide bismuthique, dont il représente du reste un produit décomposition. Ainsi, lorsqu'on fait passer du chlore dans une les- de potasse d'une densité égale à 1,385, le produit insoluble jaune, ge ou brun, lavé à l'eau, laisse une poudre jaune-orangé, contenant $O^4\ 2H^2O$. De même, en chauffant l'oxyde de bismuth au contact de r et de la potasse, et en général en oxydant l'oxyde de bismuth en sence des alcalis, on produit cet oxyde intermédiaire. Il peut être isagé comme une combinaison d'acide et d'oxyde bismuthique ; il aît du reste exister plusieurs composés de ce genre.

Jn contact prolongé avec l'acide azotique concentré et froid le décom- e en acide bismuthique hydraté insoluble et en nitrate de bismuth.

Chlorures de bismuth.

Le bismuth se combine directement au chlore; il se forme d'abord sous-chlorure $BiCl^2$ qu'un excès de chlore convertit facilement en chlorure $BiCl^3$. Le même composé s'obtient en distillant un mélange bismuth et de sublimé corrosif (1 partie de bismuth et 2 parties de blimé) :

$$[6Hg_{\prime\prime}Cl^2 + 2Bi = 2BiCl^3 + 3Hg_{\prime\prime}{}^2Cl^2],$$
$$6HgCl + Bi = BiCl^3 + 3(Hg^2Cl).$$

C'est une masse blanche, opaque, grenue, fusible à une douce cha- ar et assez semblable au beurre d'antimoine, volatile, soluble dans lcool et dans une petite quantité d'eau, déliquescente. En présence un excès d'eau, il éprouve des décompositions analogues à celles du eurre d'antimoine et se dédouble en acide chlorhydrique et en oxychlo- ure de bismuth. La solution aqueuse de chlorure de bismuth convena-

blement concentrée fournit des cristaux hydratés $BiCl^3H^2O$ qui se décomposent partiellement par la chaleur; il distille de l'eau et de l'acide chlorhydrique, puis du chlorure anhydre, et il reste de l'oxyde de bismuth.

Lorsqu'on verse dans beaucoup d'eau une solution chlorhydrique de chlorure de bismuth, il se sépare une poudre d'un beau blanc, constituée par des écailles cristallines très minces, connue sous le nom de *blanc de perle* et répondant à la formule $Bi^2O^3 . BiCl^3$. Ce sel, soumis à l'action de la chaleur, dégage du chlorure en vapeur en laissant un autre oxychlorure de formule $3Bi^2O^3 . BiCl^3$. Le trichlorure de bismuth s'unit aux chlorures alcalins en donnant des sels doubles ayant pour formule tantôt $2MCl . BiCl^3$, tantôt $3MCl . BiCl^3$ et pouvant contenir de l'eau de cristallisation :

$$2KCl . BiCl^3; \quad 3KCl . BiCl^3; \quad 2NaCl . BiCl^3 + H^2O;$$
$$3ClAzH^4 . BiCl^3; \quad 2ClAzH^4 . BiCl^3.$$

Avec l'acide chlorhydrique il donne également un composé cristallin de formule $2HCl . BiCl^3$.

L'ammoniaque s'unit en plusieurs proportions au trichlorure de bismuth et fournit les composés : $AzH^3 . 2BiCl^3$; $2AzH^3 . BiCl^3$; $3AzH^3 . BiCl^3$.

Bromure de bismuth.

Le tribromure de bismuth constitue une masse cristalline ou des cristaux volumineux, jaune de soufre, fusibles à 200° en un liquide rouge volatil. Il se forme directement par l'action des vapeurs de brome sur le bismuth en poudre. L'action est très violente; pour la modérer, il convient de mettre le bismuth en contact avec le brome dissous dans un liquide inerte, tel que le chlorure de carbone ou l'éther. Il est soluble dans l'éther et l'alcool et se décompose au contact de l'eau en donnant un oxybromure $BiOBr$. Comme le chlorure, il s'unit aux bromures alcalins.

Chauffé avec l'éther anhydre en vase clos à 100°, il fournit des prismes rhomboïdaux déliquescents qui renferment $BiBr^3(C^4H^{10}O)2H^2O$.

Iodure de bismuth.

L'iode et le bismuth se combinent aisément et énergiquement. On prépare le triiodure sans aucune difficulté en chauffant dans un matras assez grand un mélange de 1 équivalent ou de 32 parties de trisulfure de bismuth et de 3 équivalents ou de 47,5 parties d'iode; la masse commence par fondre, puis émet des vapeurs rouge-brun, qui se con-

ensent sous la forme de lamelles cristallines, noir-brun, brillantes et six pans. Le triiodure de bismuth est isomorphe avec le triiodure antimoine. L'eau froide ne le dissout pas et ne l'altère pas sensiblement; l'eau chaude le convertit en oxyiodure $Bi^2O^3 . BiI^3$ rouge.

On peut obtenir l'iodure de bismuth par voie humide, en versant peu peu une solution étendue de nitrate de bismuth dans une solution iodure de potassium. Le précipité brun est redissous dans l'acide iodhydrique et le liquide est précipité par de l'eau.

L'iodure de bismuth forme des combinaisons cristallisées avec l'acide dhydrique, $[IH . BiI^3 + 4H^2O]$; avec les iodures alcalins : $2KI . BiI^3 - 2H^2O$; $4KI . BiI^3 + IH$; $4KI . BiI^3$; d'autres sels doubles apparennent au type $RI . BiI^3$ ou au type $3RI . 2BiI^3$.

Fluorure de bismuth.

Il est peu connu et se dépose, d'après Berzélius, sous la forme d'une udre blanche par l'évaporation d'une solution d'oxyde de bismuth ns l'acide fluorhydrique.

Sulfures de bismuth.

On en connaît deux : le sous-sulfure Bi^2S^3 et le trisulfure Bi^2S^3. Le isulfure de bismuth fondu avec un excès de bismuth donne du *sousulfure* qui cristallise dans l'excès de métal. Si à une solution de rtrate de bismuth dans une lessive de potasse on ajoute la dose conveable de sel d'étain pour ramener l'oxyde de bismuth à l'état de sousxyde, enfin si dans la liqueur ainsi obtenue on fait passer un courant l'hydrogène sulfuré, il se formera un précipité noir de sous-sulfure hytraté, tandis que l'étain restera dissous à l'état de sulfostannate alcalin. L'acide chlorhydrique chaud convertit ce précipité en bismuth, en hydrogène sulfuré et en sulfure bismuthique (Schneider).

Le sous-sulfure anhydre, préparé en fondant ensemble dans des proportions convenables du trisulfure et du bismuth, est cristallisé en prismes rectangulaires, de couleur grise et d'un éclat métallique; densité $= 7,3$.

Le *trisulfure*, Bi^2S^3, se trouve dans la nature en masses compactes ou en cristaux isolés, isomorphes avec le sulfure d'antimoine (prismes rhomboïdaux droits); densité $= 6,4$. On l'obtient directement par la fusion du bismuth avec une dose suffisante ou avec un excès de soufre. Le précipité produit par l'hydrogène sulfuré dans les sels de bismuth est du trisulfure hydraté. Ce dernier, chauffé à 200° avec un sulfure alcalin, se convertit en sulfure anhydre cristallisé.

Le trisulfure est moins fusible que le bismuth et partiellement décom-

posable par la chaleur. L'acide chlorhydrique bouillant le dissout avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Oxysulfures. — On connaît quelques combinaisons naturelles ou artificielles contenant à la fois du soufre et de l'oxygène et que l'on peut envisager comme du sous-sulfure uni à du sous-oxyde ou à de l'oxyde bismuthique. Tels sont la karélinite des mines de Sawodinsk dans l'Altai, $BiS . 3BiO$; l'oxysulfure artificiel $4BiS . Bi^2O^3$.

Séléniure de bismuth.

Le séléniure de bismuth, $[Bi^2Se^3]\,BiSe^3$, constitue une masse cristalline blanche, brillante et métallique, de densité égale à 6,82, que l'on obtient en fondant un mélange en proportions convenables de bismuth et de sélénium.

Tellurure de bismuth.

Le tellure et le bismuth, isomorphes entre eux, peuvent être fondus ensemble en toutes proportions.

Le tétradymite constitue un sulfotellurure naturel de bismuth cristallisé en rhomboèdres à éclat métallique, d'une densité égale à 7,5-7,8, de couleur gris de plomb et de formule $[Bi^2Te^2S]\,BiTe^2S$.

Phosphure et arséniure de bismuth.

Le bismuth ne s'unit pas au phosphore et à l'arsenic par voie sèche. Le mélange laisse partir sous l'influence de la chaleur la totalité de l'élément volatil (phosphore, arsenic). L'hydrogène phosphoré et l'hydrogène arsénié donnent dans les solutions des sels de bismuth des précipités noirs de phosphure ou d'arséniure de bismuth, qui se décomposent par calcination en laissant un résidu de métal.

CHAPITRE VII

COMBINAISONS DU BORE AVEC L'OXYGÈNE, LE SOUFRE, LES ÉLÉMENTS HALOGÈNES ET AVEC L'AZOTE

Acide borique, $[Bo^2O^3] = 70,0$; $BoO^3 = 35,0$.

'acide borique est la seule combinaison du bore avec l'oxygène. Il t connu autrefois sous le nom de *sel sédatif de Homberg*, nom rap- ınt le chimiste qui le sépara le premier du borax (1702).

e produit commercial, cristallisé en paillettes nacrées, représente un rate défini $[Bo^2O^3.3H^2O$ ou $BoH^3O^3]$ $BoO^3 3HO$, que la chaleur ɔmpose peu à peu et qui se transforme au rouge en acide anhydre.

près fusion et refroidissement, l'acide borique anhydre offre l'appa- ɜe d'une masse vitreuse, transparente et cassante, à peu près fixe et ıe volatilisant que très lentement à une température élevée, telle que ɜ des fours à porcelaine. Un courant d'air favorise son évaporation. lmen a tiré de ce fait un procédé avantageux pour arriver à la re- luction artificielle des minéraux cristallisés.

ous l'influence de la chaleur, il se ramollit et passe comme le verre divers états pâteux. Avant de fondre complètement, au rouge, il t être étiré en fils longs, minces et très cassants. Pendant le refroi- ɜement il se fendille suivant diverses directions, en laissant entendre haque fois un bruit sec accompagné d'un dégagement de lumière. cide borique anhydre peut être trempé à la manière du verre et se nporte comme lui à la lumière polarisée. Il garde les propriétés com- miquées par la trempe, même après le recuit. La dureté de l'acide empé est comprise entre 4 et 5; malgré cela, il est 8 à 10 fois plus ficile à polir que le verre. On peut obtenir avec lui de véritables rmes bataviques, éclatant après une solution de continuité (voyez de ıynes, *Comptes rendus de l'Académie*, 12 juillet 1875).

La chaleur spécifique de l'acide borique anhydre est égale à 0,23743. Sa densité à 0° est égale à 1,8766; à 12°, elle est de 1,8476.

On prépare l'acide anhydre par déshydratation du produit commercial sous l'influence de la chaleur. Il s'obtient aussi directement par la combustion du bore dans l'oxygène [1].

Lorsqu'on abandonne au contact de l'air humide des plaques transparentes et vitreuses d'acide borique anhydre fondu, elles se recouvrent d'une croûte opaque d'acide hydraté. L'acide borique possède, en effet, une affinité marquée pour l'eau, affinité qui se révèle par les faits suivants :

L'acide borique anhydre, fondu et pulvérisé, mélangé au double de son poids d'eau, augmente de volume; la température s'élève à près de 100°. La chaleur dégagée par la combinaison de Bo^2O^3 avec $3H^2O$ est égale à 126 000 calories; la chaleur de formation de BoH^3O^3, à partir de l'eau et de l'acide anhydre solide, est donc de 63 000 calories.

Une molécule d'acide borique hydraté ou

$$[1/2(Bo^2O^3 . 3H^2O) = BoH^3O^3],$$

en se dissolvant dans l'eau à 15°, absorbe 3187 calories pour donner une solution saturée qui produit encore un très faible abaissement de température lorsqu'on l'étend d'eau. On voit, d'après ces nombres, que pendant la dissolution de l'acide anhydre, la moitié environ de la chaleur développée par la formation de l'hydrate disparaît par le fait de la dissolution (Ditte, *Comptes rendus de l'Académie*, t. LXXXV, p. 1069). La combinaison avec l'eau est accompagnée d'une contraction. D'après la théorie atomique, elle s'exprime par l'équation

$$Bo^2O^3 + 3H^2O = 2(BoH^3O^3).$$

Si l'on envisage l'alcool comme de l'eau contenant le groupement monovalent éthyle $= C^2H^5 = Et$, mis à la place d'un atome d'hydrogène, la réaction de l'acide borique sur l'alcool se représente par une équation parallèle. On a, en effet, à 120° :

$$\underset{}{Bo^2O^3} + \underset{\text{Alcool.}}{3(EtHO)} = \underset{\text{Éther borique.}}{BoEt^3O^3} + \underset{\text{Acide borique hydraté.}}{BoH^3O^3}.$$

1. La chaleur de formation de l'acide borique anhydre a été déterminée indirectement par MM. Troost et Hautefeuille, en attaquant du bore amorphe en présence de l'eau par le chlore, dans le moufle du calorimètre de Favre et Silbermann. On sait, d'après M. Favre, qu'à chaque équivalent d'acide chlorhydrique très étendu, produit par l'action du chlore sur l'eau, en présence d'un corps oxydable, correspondent 6800 calories. D'autre part on connaît la chaleur de dissolution de l'acide borique. Avec ces données et celles de l'expérience précédente, on peut calculer la chaleur de combustion du bore, qui a été trouvée égale à 156 300 calories pour $Bo + O^3$ donnant BoO^3.

L'hydrate $Bo^2O^3 . 3H^2O$, appelé quelquefois hydrate normal, n'est pas la seule combinaison de l'acide anhydre avec l'eau. Merz (*Journ. für prak. Chemie*, t. XCIX, p. 179) admet l'existence des hydrates suivants :

$$Bo^2O^3 . 3H^2O ; \quad Bo^2O^3 . H^2O ; \quad 2Bo^2O^3 . H^2O ; \quad 8Bo^2O^3 . H^2O.$$

Le premier se sépare toujours en cristallisant, que la solution soit étendue et froide ou concentrée et chaude. Le second se produit par la dessiccation du précédent à 100°; l'hydrate $2Bo^2O^3 . H^2O$ reste, après une dessiccation prolongée durant 14 à 15 jours à 140°; enfin l'hydrate $8Bo^2O^3 . H^2O$ prendrait naissance sous l'influence d'une température de 200°. Les indications d'Atterberg (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXII, p. 350) diffèrent des précédentes dans une certaine mesure; l'acide borique trihydraté se transformerait vers 80° en acide monohydraté, $Bo^2O^3 . H^2O$; celui-ci chauffé à une température plus élevée ne fournirait pas d'hydrate à composition constante. Après huit jours et à 100°, il reste un hydrate à 1/2 molécule d'eau, $2Bo^2O^3 . H^2O$; à 140°, pendant le même temps, on a obtenu un hydrate répondant à la formule $3Ba^2O^3 . H^2O$; à une température plus élevée, il se forme de l'acide anhydre.

L'acide borique cristallisé se présente sous la forme de paillettes blanches, nacrées, douces et onctueuses au toucher, d'une saveur très faiblement acidule. Desséché dans une capsule ouverte, sous l'influence de la chaleur, il émet des fumées blanches d'acide borique entraîné par la vapeur d'eau.

Sa chaleur spécifique [1] est égale à 0,353516.

Sa densité à 0° est égale à 1,5463; à 12°, elle est de 1,517.

SOLUBILITÉ DE L'ACIDE BORIQUE A DIVERSES TEMPÉRATURES (DITTE)

Température.	Acide hydraté.	Acide anhydre.
	gr.	gr.
0°.	19,47	11,00
12°.	29,20	16,50
20°.	39,92	22,49
40°.	69,91	39,50
62°.	114,16	64,50
80°.	168,15	95,00
102°.	291,18	164,50

L'acide borique cristallisé est soluble dans l'alcool; ces solutions ont la propriété de brûler avec une flamme verte.

La réaction acide de ce corps est très faible; il donne tout au

1. Calculée d'après la formule de Person et la chaleur spécifique de l'acide anhydre.

plus à la teinture de tournesol une couleur rouge-violacé; cependant avec une solution saturée à chaud le virage est plus complet et disparaît à mesure que l'acide se sépare par refroidissement. La mannite, corps sucré neutre, communique aux solutions même étendues d'acide borique la propriété d'agir sur le tournesol à la manière des acides forts. Un centimètre cube d'une solution borique au 1/2000 ajouté à 10 centimètres cubes d'une solution de mannite à 15 pour 100 donne une liqueur qui colore la teinture bleue de tournesol en rouge pelure d'oignon (Klein, *Bulletin de la Société chimique*, t. XXIX, p. 481).

L'acide borique est envisagé par quelques auteurs comme un acide tribasique; le trihydrate $1/2(Bo^2O^3 . 3H^2O) = Bo(HO)^3$ devient alors l'acide normal. Cependant on ne connaît qu'un seul borate, celui de magnésium, qui justifie cette manière de voir; dans les autres, le rapport de l'oxygène de la base à l'oxygène de l'acide est égal à 1 : 3, $[Bo^2O^3M^2O]$, ou plus faible encore, comme dans certains polyborates correspondant à des acides très condensés, tels que

$$6(Bo^2O^3 . 3H^2O) - 17H^2O = 6(Bo^2O^3)H^2O$$

et

$$4(Bo^2O^3 . 3H^2O) - 9H^2O = 4(Bo^2O^3)3H^2O.$$

En ajoutant à la solution d'acide borique une proportion de carbonate de soude telle que l'on ait plus de 1 équivalent et moins de 2 équivalents de ce sel pour 2 équivalents d'acide borique, tout l'acide carbonique est expulsé (Schaffgotsch, *Poggendorff's Annalen*, t. CVII, p. 427).

La chaleur ne décompose pas l'acide borique. Le charbon, l'hydrogène, le chlore sont sans action sur lui, même à une température élevée. Le charbon au rouge blanc le réduit en présence de l'azote avec production d'oxyde de carbone et d'azoture de bore, comme il le fait en présence du chlore en donnant du chlorure de bore :

$$Bo^2O^3 + 3C + Cl^6 = 2BoCl^3 + 3CO.$$

Lorsqu'on traite l'acide borique anhydre par son poids d'acide sulfurique monohydraté, il se forme une bouillie qui se fluidifie à chaud et se prend par refroidissement en une masse vitreuse; celle-ci, chauffée à 280°, offre une composition représentée par la formule $5Bo^2O^3 . 2SO^3H^2O$, ne changeant pas à 350°; cette masse attire l'humidité en devenant blanche et opaque (Merz).

Suivant Schultz-Sellack (*Deut. chem. Gesellsch.*, t. IV, p. 12), la solution sulfurique d'acide borique laisse après évaporation une masse dure et vitreuse, d'une composition peu constante. Si l'on dissout l'acide bo-

le l'acide sulfurique fumant, on voit se former au bout de
ps des cristaux feuilletés dont la composition correspond
: $Bo^2O^3.H^2O.3SO^3$ ou $Bo^2O^3.SO^4H^2.2SO^3$. Sous l'in-
chaleur, ces cristaux fondent et dégagent de l'acide sulfu-
re.

rique cristallisé arrosé avec une solution concentrée d'acide
e pur donne une solution qui se trouble par l'ébullition et
en une masse terreuse blanche. Celle-ci, traitée par l'eau
ie cède à ce dissolvant qu'une partie de l'acide phosphorique
résidu insoluble représente une combinaison à équivalents
ux acides.

étique anhydre dissout à chaud l'acide borique fondu et pul-
me une masse vitreuse décomposable par l'eau :

$$C^4H^6O^3.Bo^2O^3.$$

ce de l'acide borique, l'acide tartrique ne précipite plus les
se. Dans une semblable liqueur on peut séparer l'acide bo-
: fluorure de potassium; la liqueur, filtrée pour éliminer le
le potasse et additionnée d'acide acétique, se comporte
mélange de tartrate alcalin, d'acétate de potasse et d'acide

oute de l'acide borique à de l'acide hydrofluosilicique, on
il faut moins de potasse pour saturer ce dernier que s'il
et effet est dû à la production de fluoborate de potassium
éactifs colorés :

$$.2FlH) + 2Bo^2O^3 = 4(BoFl^3.FlH) + 3SiO^2 + 2FlH].$$

t bouillir l'acide borique avec de l'acide hydrofluosilicique,
queur devenir gélatineuse par suite de la formation de silice
rn. für prak. Chem., t. XCIV, p. 24).

omptes rendus de l'Académie des sciences, t. LX, p. 800)
ı'une solution d'acide borique anhydre dans l'alcool absolu
az chlorhydrique sec en prenant une consistance huileuse;
cette solution comme renfermant le composé $10(C^2H^6O).$
O^3 (?). Chauffée, elle dégage des torrents d'acide chlorhy-
ère; la partie volatile aurait pour composition $2BoCl^3.$
OH^2O (?). L'acide bromhydrique fournit à peu près les
tats. La liqueur alcoolique saturée d'acide bromhydrique et
15° donnerait le composé $BoCl^3.13(C^2H^6O).8H^2O$ (?).

rique dissous dans un léger excès de potasse précipite, à

froid ou à chaud, suivant la concentration, les solutions de silicate de potassse ; le précipité est de la silice pure exempte d'acide borique.

En présence de l'acide chlorhydrique, l'acide borique forme une combinaison brune avec la matière colorante du curcuma ; cette combinaison passe au bleu sous l'influence de l'ammoniaque ; elle a été étudiée par M. E. Schlumberger (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. V, p. 194).

L'acide borique réagit sur le perchlorure de phosphore ; on obtient de l'acide phosphorique et du chlorure de bore :

$$5Bo^2O^3 + 6PhCl^5 = 10BoCl^3 + 3Ph^2O^5.$$

Si l'on chauffe pendant quelques heures à 150° un mélange d'acide borique et d'oxychlorure de phosphore, dans un tube scellé, on trouve à la partie supérieure du tube des cristaux sublimés dont la composition est exprimée par la formule $PhBoOCl^6$; on peut les envisager comme une combinaison d'oxychlorure de phosphore et de chlorure de bore :

$$PhBoOCl^6 = PhCl^3O.BoCl^3.$$

En effet, ces cristaux se dédoublent dans ce sens sous l'influence de la chaleur et peuvent être obtenus par l'union directe de ces deux corps. Au fond du tube de l'expérience précédente se trouve une masse blanche, formée d'une combinaison moléculaire d'acides phosphorique et borique anhydres, $Ph^2O^5.Bo^2O^3$. On a donc, pour exprimer l'action de l'oxychlorure de phosphore sur l'acide borique, l'équation

$$2Bo^2O^3 + 4PhOCl^3 = Ph^2O^5.Bo^2O^3 + 2(PhCl^3O.BoCl^3).$$

État naturel. Préparation. — L'acide borique se rencontre dans un assez grand nombre de localités, tantôt à l'état de liberté, tantôt en combinaison avec les bases. Le borax ou biborate de soude est connu depuis très longtemps ; sous le nom de *tinkal* il était importé de l'Inde en Europe. On le trouve en dissolution dans l'eau de certains lacs, ou en efflorescences cristallines au fond d'anciens bassins desséchés. M. John Veatch (*Chemical News*, t. IV, p. 16) a signalé la présence du borax et d'autres borates dans presque toutes les sources minérales de Californie ; un lac peu profond présentait même de volumineux cristaux de biborate de soude. L'eau de l'océan Pacifique puisée à proximité des côtes en contient également, tandis qu'au large il n'y en a plus.

Parmi les borates naturels, nous citerons encore : la boracite, borate de magnésie uni à du chlorure de magnésium ; la tinkalzite ; la rhodizite ou boronatrocalcite, borate de chaux et de soude contenant 42 pour

ide borique, 8 de soude, 13 de chaux et 37 d'eau ; la datholite
ilicate hydraté de chaux.

e borique libre est amené à la surface de la terre par des jets
de vapeur d'eau s'échappant dans certaines localités des pro-
du sol (fumeroles, suffioni). Il apparaît principalement dans
marais ou lagoni résultant de la condensation des suffioni. Les
s à acide borique les plus intéressantes se trouvent en Toscane
ano, l'une des îles Lipari.

s Ch. Sainte-Claire Deville et M. Leblanc (*Comptes rendus de
ie des sciences*, t. XLII, p. 317), les gaz des suffioni de Tos-
tiennent, outre la vapeur d'eau, de l'acide carbonique domi-
3 pour 100 d'azote et d'hydrogène, avec des traces de formène ;
ène sulfuré, très sensible à l'odeur, est à l'acide carbonique dans
rt maximum de 6,4 : 93,6. Les expériences de Schmidt et de
ille et Leblanc ne laissent aucun doute sur la réalité de la pré-
l'acide borique dans l'eau de condensation des fumeroles, fait
été nié pendant longtemps.

rition assez constante du gaz sulfhydrique a fait supposer à M. Du-
l'eau de la mer pénétrant par des fissures à de grandes profon-
rencontre des dépôts de sulfure de bore ; celui-ci se décompo-
près une propriété connue, en hydrogène sulfuré et en acide
mécaniquement entraîné par la vapeur d'eau, les principaux
nes des fumeroles de Toscane se trouveraient expliqués par
othèse.

er, H. Deville et Warington admettent, au contraire, l'existence
ne de couches d'azoture de bore décomposable par l'eau en
que et en acide borique ; il est à remarquer, en effet, que l'eau
i renferme des composés ammoniacaux. Les deux théories peu-
vraies simultanément.

un assez grand nombre d'années, les fumeroles de Toscane
loitées comme sources d'acide borique, grâce à l'initiative du
rderel. Les produits de cette industrie servent, en grande par-
riquer le borax artificiel, qui remplace aujourd'hui le tinkal ou
turel de l'Inde.

incipe l'opération est simple. Il s'agit de condenser les pro-
atils des suffioni, d'évaporer la solution et d'amener l'acide bo-
ristallisation. Dans la pratique on a eu à vaincre des difficultés
ieuses avant d'arriver à un résultat avantageux.

es districts montagneux et stériles où s'échappent les suffioni
orifices naturels correspondant à des fissures et à des canaux
ns, on entoure les jets, choisis parmi les plus importants, d'une
rie étanche formant un bassin circulaire. Les bassins sont éta-

gés et disposés à des niveaux différents et communiquent entre eux par des canaux d'écoulement. On alimente le bassin supérieur avec l'eau d'une source voisine, tandis que les autres reçoivent successivement le liquide de plus en plus riche en acide borique venant du réservoir placé immédiatement au-dessus. La vapeur des suffioni s'échappe dans le fond du bassin, barbotte à travers le liquide et se condense. L'eau du dernier réservoir marque environ 1°,5 Baumé; elle est conduite dans des bassins de repos où elle se clarifie, puis elle est concentrée jusqu'à 8 ou 11° Baumé marqués à chaud (78-80°).

L'évaporation de ces masses considérables d'eau coûterait fort cher si on devait la réaliser avec du combustible. On a heureusement trouvé le moyen de faire servir à cette fin la chaleur naturelle de fumeroles non exploitées, dont on dirige la vapeur au-dessous d'une série de chaudières plates en plomb étagées ou, mieux encore, au-dessous d'un plan incliné et cannelé de 100 mètres environ de longueur, à la surface duquel le liquide s'écoule lentement en nappe mince; la solution arrive à la partie inférieure de cet engin d'évaporation en marquant 10 à 11° Baumé à chaud; elle est clarifiée par le repos et coulée dans des cristallisoirs. Les cristaux égouttés et essorés sont séchés dans une étuve également chauffée par les fumeroles; les eaux mères sont concentrées à feu nu.

L'acide brut ainsi obtenu renferme de 74 à 84 pour 100 d'acide borique; le reste est constitué par divers sulfates : sulfates d'ammoniaque, de magnésie, de potasse, de soude, de chaux, d'alumine, de fer; par du chlorhydrate d'ammoniaque, de la silice et par un excès d'eau.

Pour extraire l'acide borique de la boronatrocalcite, on traite le produit par l'acide sulfurique hydraté, et on évapore dans des capsules en plomb jusqu'à consistance d'une bouillie épaisse qui durcit après refroidissement.

La masse est introduite dans des cylindres en fonte qu'on porte au rouge, et que l'on fait traverser par de la vapeur d'eau. Celle-ci entraîne l'acide borique et le dépose dans des caisses de condensation doublées de plomb. Afin d'éliminer l'acide sulfurique, les vapeurs circulent à travers une couche de coke disposée à la partie supérieure du cylindre (Gutzkow, *Chem. Centralblatt*, t. V, p. 16).

L'acide borique brut se purifie par des cristallisations répétées. Généralement, pour préparer l'acide borique pur, on préfère décomposer le borax cristallisé par l'acide chlorhydrique. On dissout ce sel à chaud dans 4 fois son poids d'eau, et l'on ajoute à la liqueur de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction franchement acide. L'acide borique qui cristallise par refroidissement est égoutté, lavé à l'eau froide et recristallisé.

Analyse. — En parlant de l'équivalent du bore (tome I, p. 511), nous

avons donné les méthodes au moyen desquelles on a pu déterminer la composition de l'acide borique, soit par synthèse directe, soit par l'analyse du chlorure de bore.

Les deux procédés les plus sensibles pour reconnaître la présence de l'acide borique sont fondés, l'un sur la coloration verte qu'il communique aux flammes, l'autre sur la teinte brune que prend le papier de curcuma mouillé avec une solution chlorhydrique d'acide borique, teinte passant au bleu par l'ammoniaque. La coloration des flammes n'apparaît que si l'acide est libre; il convient donc toujours de mouiller la matière à essayer avec de l'acide sulfurique avant de l'introduire dans la flamme oxydante d'un bec Bunsen, ou avant de la mélanger à l'alcool. Certaines substances, telles que les sels cuivriques, les acides phosphorique et molybdique, produisent également une coloration verte, et peuvent masquer celle qui dérive de l'acide borique; on évite leur influence en mélangeant le produit à essayer avec du fluosilicate d'ammoniaque et en chauffant dans un petit tube; il se sublime du fluoborate d'ammoniaque qui colore la flamme du gaz en vert intense et brunit le papier de curcuma en présence de l'acide chlorhydrique.

L'évaporation d'une solution aqueuse d'acide borique et la dessiccation de ses cristaux étant toujours accompagnées d'une perte notable due à l'entraînement par la vapeur d'eau, le dosage direct de l'acide et la détermination de l'eau de cristallisation sont difficiles à réaliser. La méthode par précipitation, au moyen d'une solution saline, ne réussit guère mieux.

Aussi emploie-t-on souvent dans le dosage la voie indirecte ou par différence, en déterminant les autres principes, après avoir éliminé l'acide borique par l'action d'un mélange d'acides fluorhydrique et sulfurique.

M. Ditte (*Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 22 janvier 1875) indique un nouveau procédé de dosage direct de l'acide borique; il est fondé sur la facile cristallisation du borate de chaux au sein d'un milieu fondu, constitué par 1 partie de chlorure de calcium et par 3 parties d'un mélange à équivalents égaux de chlorures de potassium et de sodium.

Le borate calcique cristallise sous la forme d'un anneau, à la surface des chlorures fondus; on peut le séparer par l'eau froide, le laver et le peser. Les résultats sont très exacts lorsqu'on emploie certaines précautions, dont la plus importante est de maintenir le fond du creuset à une température notablement plus élevée que le haut.

D'après Stolba (*Journ. für prak. Chem.*, t. XC, p. 457), une solution contenant 1 partie d'acide borique, et au moins 4 parties de borax, peut être desséchée sans perte d'acide; l'auteur cité fonde sur ce fait

une méthode de dosage de l'eau de cristallisation et de constitution. A cet effet, on soumet à l'action du feu, dans un creuset de platine, l'hydrate borique mélangé à du borax sec, et on chauffe progressivement jusqu'à fusion complète, puis on pèse le résidu.

Usages. — L'acide borique est en grande partie utilisé dans la fabrication du borax. Libre, il entre dans la composition de certains émaux et fondants. Il sert à imprégner les mèches des bougies stéariques pour faciliter la fusion des cendres et leur transformation en un globule vitreux qui tombe. En Suède il est utilisé comme antiseptique, notamment pour la conservation du lait, à la dose de 1/1000. La médecine en consomme aussi quelque peu.

Sulfure de bore, $[Bo^2S^3] = 118$ ou $BoS^3 = 59$.

Le sulfure de bore s'obtient par la combinaison directe du bore amorphe avec la vapeur de soufre au rouge vif (Berzélius); par l'action du gaz sulfhydrique sec sur le bore amorphe, à une température rouge sombre (Deville et Wœhler); par l'action des vapeurs de sulfure de carbone sur un mélange incandescent de charbon et d'acide borique.

C'est un corps blanc ou blanc-jaunâtre, quelquefois cristallisé, faiblement volatil ou tout au moins susceptible d'être entraîné dans un courant de gaz; son odeur irritante rappelle celle du chlorure de soufre. L'eau le décompose énergiquement en acide borique et en hydrogène sulfuré :

$$Bo^2S^3 + 3\,H^2O = Bo^2O^3 + 3\,SH^2.$$

Le sulfure de bore refroidi lentement dans la vapeur de soufre fournit en même temps un dépôt de soufre précipité, ce qui tend à établir l'existence d'un composé plus riche en soufre que le trisulfure.

Fluorure de bore, $BoFl^3 = 68$.

Gay-Lussac et Thénard l'ont obtenu les premiers en calcinant au rouge vif un mélange intime d'acide borique vitreux et de spath fluor dans un canon de fusil :

$$[3\,Ca_{\prime\prime}Fl^2 + 4\,Bo^2O^3 = 2\,(BoFl^3) + 3\,(Bo^2O^3Ca_{\prime\prime}O)],$$
$$3\,CaFl + 4\,BoO^3 = BoFl^3 + 3\,(BoO^3CaO).$$

Pour préparer ce gaz, on chauffe généralement, dans une cornue ou dans un ballon en verre muni d'un tube de dégagement, un mélange composé de 1 partie d'acide borique anhydre en poudre, 2 parties de spath fluor divisé et 12 parties au moins d'acide sulfurique très con-

centré. L'excès d'acide sulfurique a pour but d'atténuer l'action de l'eau mise en liberté dans la réaction.

En réalité, le fluorure de bore prend naissance dans cette expérience par l'action réciproque de l'acide fluorhydrique et de l'acide borique. Les parois en verre du récipient sont forcément corrodées par l'acide fluorhydrique, et le fluorure de bore est alors toujours souillé par du fluorure de silicium. On a,

$$[6\,FlH + Bo^2O^3 = 2\,(BoFl^3) + 3\,H^2O].$$

Le gaz est recueilli sur le mercure dans des éprouvettes en verre.

Propriétés. — Le fluorure de bore est gazeux à la température ordinaire, incolore, d'une densité égale à 2,3 ; il peut être liquéfié par le froid produit par l'évaporation rapide de l'acide carbonique liquide, et il constitue alors un fluide mobile et transparent.

Il est très avide d'eau : aussi répand-t-il à l'air humide d'épaisses fumées blanches. L'eau en absorbe près de 700 fois son volume, en donnant une solution visqueuse, épaisse, d'une densité égale à 1,77. Si l'on arrête l'opération avant la saturation complète, de façon à obtenir une solution étendue, on voit se séparer de l'acide borique qui cristallise et il reste dans la liqueur un composé acide, que l'on peut envisager comme une combinaison de fluorure de bore et d'acide fluorhydrique; c'est l'*acide hydrofluoborique*, $BoFl^3 . HFl$.

Cette solution neutralisée par un alcali donne des hydrofluoborates de formule $BoFl^3 . MFl$; évaporée à consistance convenable, elle dégage de l'acide fluorhydrique, et laisse un résidu d'acide fluoborique (voir plus bas). Il résulte de cette décomposition sous l'influence de la chaleur que la concentration dans des vases en verre ne peut s'effectuer sans qu'il y ait attaque des parois, à moins que l'on n'ajoute assez d'acide borique ; dans ce cas la concentration n'est pas accompagnée d'une mise en liberté d'acide fluorhydrique et l'on obtient le même résidu sirupeux d'acide oxyfluoborique.

La solution visqueuse, d'une densité égale à 1,77, qui résulte de la saturation complète, peut être distillée à une température élevée; il se dégage d'abord un peu de fluorure de bore, puis il passe un produit assez semblable d'aspect à l'acide sulfurique monohydraté; on l'envisageait comme une combinaison d'acide borique et d'acide fluorhydrique $[Bo^2O^3H^2O . 6\,HFl]$ $BoO^3HO . 3\,HFl$, en lui donnant le nom d'*acide fluoborique* ou *oxyfluoborique*. De fait, on peut l'obtenir par l'action de l'acide borique sur l'acide fluorhydrique concentré. Ce même produit apparaît à la fin de l'opération lorsqu'on prépare le fluorure de bore avec l'acide borique, l'acide sulfurique et le fluorure de calcium.

M. A. Basarow (*Bulletin de la Société chimique*, juin 1874) a [illegible] mis l'acide fluoborique ou fluoxyborique de Gay-Lussac et Thénard à la distillation fractionnée; ce corps se laisse ainsi partager en plusieurs portions, à points d'ébullition distincts, compris entre 165 et 200°, dont la densité diminue. La première portion a une densité [illegible] à 1,777, tandis que pour la dernière elle tombe à 1,577. Les résultats de l'analyse ne s'accordent pas avec la formule admise et indiquent un excès d'acide borique par rapport à cette formule. La mesure de la densité de vapeur à 228° conduit à 16,4, ce qui prouverait qu'il y a décomposition totale. D'après ses résultats, l'auteur envisage l'acide fluoxyborique non comme un composé défini, mais comme une dissolution d'acide borique dans l'acide hydrofluoborique. La réaction génératrice serait donc analogue à celle du fluorure de silicium sur l'eau, avec cette différence que l'acide borique formé reste en solution au lieu de se précipiter comme le fait l'acide silicique. Les fluoxyborates analysés seraient des simples mélanges de borates et d'hydrofluoborates.

La grande affinité du fluorure de bore rend compte de l'action énergique qu'exerce ce gaz sur beaucoup de matières organiques, qu'il charbonne à la manière de l'acide sulfurique et plus énergiquement encore ; le bois, le papier mis en contact avec lui noircissent immédiatement.

Le fluorure de bore est un corps stable, qu'une chaleur rouge intense ne décompose pas ; le fer est sans action sur lui ; les métaux alcalins lui enlèvent du fluor et mettent du bore en liberté. Le fluorure alcalin formé s'unissant à du fluorure de bore donne de l'hydrofluoborate, à moins d'un excès de métal alcalin qui le résout entièrement en fluorure et en bore.

Sa composition est établie par la manière dont il se comporte avec l'eau, par les circonstances dans lesquelles il prend naissance et enfin par sa densité gazeuse. La densité calculée d'après la formule $BoFl^3 = 2$ volumes contenant 3 volumes de fluor est 2,35 ; la densité trouvée par J. Davy est 2,37 et par M. Dumas 2.3.

Chlorure de bore, $BoCl^3 = 117,5$.

Le trichlorure de bore correspondant à l'acide borique se forme directement par l'action du chlore sec sur le bore amorphe ou sur le bore adamantin porté à une température rouge. Dans ces conditions, l'acide chlorhydrique est également décomposé par le bore amorphe et donne du chlorure de bore et de l'hydrogène.

Un mélange intime d'acide borique et de charbon porté au rouge vif dans une atmosphère de chlore fournit du chlorure de bore et de l'oxyde

le carbone. Ces trois procédés peuvent être utilisés pour l'obtention du chlorure de bore. Dans les cas où il se forme en même temps un gaz non coercible, hydrogène, oxyde de carbone, on ne perdra pas de vue que les difficultés de condensation d'un produit très volatil, tel que le chlorure de bore, sont considérablement augmentées. Toutes les fois que l'on aura intérêt à recueillir le chlorure de bore à l'état liquide, il sera plus avantageux de faire réagir le chlore sec sur le bore. On peut aussi chauffer pendant plusieurs jours à 150° un mélange d'acide borique anhydre avec deux fois son poids de perchlorure de phosphore. Le tube est refroidi avant d'être ouvert; on chauffe ensuite au bain-marie, puis à feu nu; le résidu est insoluble et répond probablement à la formule $Bo^2O^3 . Ph^2O^5 = 2(PhO^4Bo)$. Outre le trichlorure de bore, on obtient dans ces conditions un oxychlorure qui ne dégage du trichlorure qu'au-dessus de 100°. Cet oxychlorure peut être préparé directement par l'union de l'acide borique anhydre avec le chlorure de bore. C'est une masse blanche, gélatineuse, qui abandonne à 100° la moitié de son chlorure, le reste ne se dégageant qu'à une température plus élevée. On a

$$[6PhCl^5 + 8Bo^2O^3 = 10BoCl^3 + 3Bo^2O^3 + 3Ph^2O^5].$$

Le trichlorure de phosphore et les iodures de phosphore, PhI^3 et PhI^2, n'agissent pas sur l'acide borique à 200°. Le chlorobromure $PhCl^3Br^2$ donne du chlorure de bore et du brome libre.

Le chlorure de bore constitue un liquide incolore, très mobile, bouillant à 17°, d'une densité égale à 1,35 à 12°, très dilatable. Sa densité de vapeur correspond à 2 volumes pour la formule $BoCl^3$.

L'eau le décompose rapidement et complètement en acide borique et en chlorure de bore :

$$[BoCl^3 + 3H^2O = 3ClH + BoH^3O^3],$$
$$BoCl^3 + 3HO = 3ClH + BoO^3.$$

Le sodium ne l'attaque que vers 150°. Chauffé à cette température avec un amalgame de sodium partiellement oxydé par exposition à l'air, il donne du bore et de l'hydrogène, mais rien qui ressemble à un composé hydrogéné du bore.

Le chlorure de bore s'unit à l'ammoniaque gazeuse et fournit un corps solide, blanc, volatil et cristallin, que l'eau décompose en acide borique, acide chlorhydrique et sel ammoniac; il est formé de $2BoCl^3$ unis à $3AzH^3$ (Martins, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CIX, p. 80). Les éthylamines réagissent d'une façon analogue. Avec un mélange d'acide acétique anhydre et monohydraté il fournit une combinaison cristallisée

que l'eau dédouble en acides borique et acétique; il se forme en même temps de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'acétyle.

La composition du chlorure de bore a été déterminée en le dédoublant par l'eau et en dosant l'acide chlorhydrique formé (t. I, p. 51[illegible]).

Bromure de bore, $BoBr^3 = 254$.

Il se forme dans des conditions analogues à celles du corps précédent : action de la vapeur de brome sur le bore ou sur un mélange de charbon et d'acide borique (Deville et Wœhler, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CV, p. 73 : Poggiale.)

C'est un liquide incolore, épais, d'une densité égale à 2,69, bouillant à 90° : la densité de vapeur, 8,7 correspond à 2 volumes pour la formule admise. Les caractères chimiques sont très voisins de ceux du chlorure de bore.

On a entrevu un oxybromure de bore.

Azoture de bore, $BoAz = 25$.

L'azoture de bore, découvert en 1842 par Balmain (*Journ. für prak. Chem.*, t. XXVII ; p. 422 ; t. XXX, p. 14 ; t. XXXII, p. 494), a été plus particulièrement étudié par Wœhler et par Deville (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXIV, p. 70 ; t. CV, p. 69).

Il prend naissance : directement à une température élevée, par l'union du bore avec l'azote ; par l'action du gaz ammoniac sec sur le bore amorphe chauffé au rouge ; lorsqu'on fait passer un courant d'azote desséché sur un mélange intime d'acide borique et de charbon porté à l'incandescence. Un procédé de préparation plus avantageux que les précédents consiste à chauffer au rouge vif, dans un creuset de platine, un mélange intime de 1 partie de borax sec et de 2 parties de sel ammoniac. La masse poreuse blanche ainsi obtenue est lavée à l'eau bouillante et acidulée à l'acide chlorhydrique. On peut aussi calciner un mélange de borax et de cyanure jaune.

L'azoture de bore se présente sous la forme d'une poudre blanche, légère, quelquefois cristalline, d'un toucher analogue à celui du talc, infusible et indécomposable à la température de fusion du nickel. Porté au bord d'une flamme, il émet une lumière brillante, colorée en blanc verdâtre ; dans le dard oxydant d'un chalumeau, il brûle avec une flamme peu intense, verdâtre. Ce corps n'est attaqué ni par les acides azotique et chlorhydrique, ni par les solutions alcalines caustiques et concentrées. Le chlore et l'hydrogène sont sans action sur lui au rouge. Les alcalis caustiques fondus et la vapeur d'eau au rouge naissant le transforment

mplètement en ammoniaque et en acide borique ; l'eau agit déjà vers 1° en vase clos.

Un mélange de 3 parties d'azoture de bore et de 17 parties de carbonate de potasse fond plus aisément que ce dernier sel, en se convertissant en un liquide incolore, qui se solidifie par le refroidissement en cristallisant ; il se forme, dans ces conditions, du borate et du cyanate de potasse, d'après l'équation

$$[BoAz + \text{Ꞓ}\theta^3K^2 = 1/2\,(Bo^2\theta^5 . K^2\theta) + \text{Ꞓ}AzK\theta],$$
$$BoAz + 2\,(CO^2KO) = BoO^3KO + C^2AzOKO.$$

Si l'azoture de bore est en excès, il se forme en même temps beaucoup de cyanure de potassium.

L'azoture de bore décompose au rouge les oxydes métalliques facilement réductibles ; le métal est mis en liberté et il se forme, en même temps que de l'acide borique, du bioxyde d'azote ou des vapeurs nitreuses.

La composition de ce produit a été établie par deux déterminations :

1° On chauffe un poids connu du corps avec de l'hydrate de potasse ; l'ammoniaque recueillie est convertie en chloroplatinate que l'on pèse.

2° Une autre portion pesée d'azoture est calcinée avec un poids connu d'azotate de plomb. Le résidu se compose d'acide borique et d'oxyde de plomb ; l'excès de son poids par rapport à celui de l'oxyde de plomb donne l'acide borique.

CHAPITRE VIII

COMPOSÉS DU SILICIUM

Les analogies des combinaisons que forment le carbone et le silicium avec les métalloïdes ne résultent que de la forme des types auxquels elles se rapportent; nous les étudierons dans des chapitres distincts.

Combinaisons oxygénées du silicium

La série oxygénée du silicium est peu chargée. Outre l'acide silicique SiO^2 et ses divers hydrates, nous n'avons à signaler que l'acide silicoformique anhydre, $Si^2H^2O^3$, ainsi qu'un composé jaune, la *silicone*, $Si^4H^4O^3$ ou $Si^6H^6O^4$.

Acide silicique, $[SiO^2]$ SiO^2.

Ce corps a une importance géologique de premier ordre, le silicium jouant dans le règne minéral le même rôle que le carbone chez les êtres vivants.

La silice ou acide silicique et les silicates se rencontrent partout dans l'écorce solide de notre globe, en roches, en couches, en cristaux, en masses amorphes. L'étude de la minéralogie est en grande partie celle des combinaisons multiples et complexes de l'acide silicique avec les oxydes métalliques.

La nature nous l'offre à l'état libre sous un grand nombre de formes: silice anhydre cristallisée et amorphe, silice hydratée insoluble, silice hydratée dissoute. L'art a pu reproduire artificiellement ces diverses variétés, en employant toutefois des moyens qui ne sont pas toujours ceux qui ont fonctionné dans le vaste laboratoire cosmique.

cide cristallisé se présente sous deux aspects bien distincts et avec ropriétés physiques différentes : le *quartz hyalin* ou *cristal de roche* *tridymite*.

artz hyalin ou *cristal de roche*. — Ce produit naturel est constitué le la silice presque pure; il offre l'apparence de prismes hexago- souvent très volumineux; le prisme est terminé par une double nide hexagonale. L'éclat en est vif et vitreux, la cassure chonchoï- avec indices de clivage parallèles aux faces d'un rhomboèdre. La ité varie de 2,64 à 2,663 et devient 2,2 après fusion. Celle-ci ne s'effectuer qu'au moyen du chalumeau oxyhydrique.

quartz possède un pouvoir rotatoire très marqué; les échantillons rels dévient tantôt à droite, tantôt à gauche le plan de la lumière

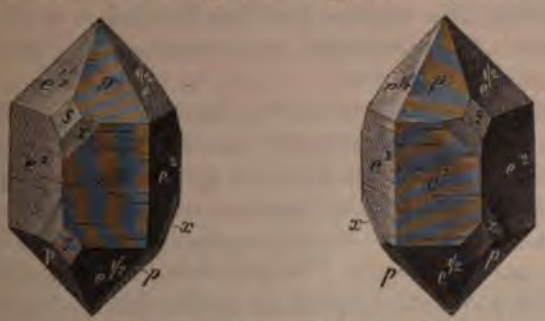


Fig. 124 et 125. — Quartz gauche et quartz droit.

isée. Le sens de la rotation d'un cristal est lié à celui des facettes édriques rhombes qui se trouvent aux extrémités d'une même arête risme (fig. 124 et 125).

s cristaux de quartz ne sont pas toujours régulièrement constitués;

Fig. 126. — Quartz.

présentent quelquefois des déformations. On en trouve qui sont for- ment aplatis, parallèlement à l'une des faces du prisme (fig. 126). Pour

plus de détails sur les nombreuses variétés offertes par les quartz hyalins, au point de vue des formes, nous renvoyons le lecteur aux ouvrages spéciaux de cristallographie.

Les échantillons naturels sont incolores ou teintés. Certaines variétés sont colorées en brun ou en noir par de petites quantités de matières bitumineuses (Alpes, Sibérie, Alençon, etc.), et portent le nom de quartz enfumé; d'autres ont une nuance violette très belle (améthyste); d'autres sont roses ou jaunes.

On a aussi constaté sur divers spécimens l'existence de petites cavités allongées en forme de poire, et contenant des liquides et du gaz. Ces liquides ont un coefficient de dilatation 20 à 25 fois plus grand que celui de l'eau. Brewster, qui a observé ce fait, les a trouvés constitués par des produits très volatils, dont l'un bouillait à + 27°, et par des produits fixes[1]. Les échantillons qui contiennent ces gouttes portent le nom de quartz *aérohydre*.

En tenant compte de la nature des substances qui accompagnent le cristal de roche, en constatant qu'il enveloppe souvent dans sa masse des matières minérales, telles que le fer spathique, le fer oxydé hydraté, les carbonates, le gypse, dont l'existence et la formation sont incompatibles avec les températures élevées, on arrive à attribuer à ce corps une origine aqueuse et non ignée C'est en se fondant sur ces déductions que de Senarmont a cherché à reproduire artificiellement le quartz cristallisé; il a pu obtenir un sable quartzeux très fin, offrant au microscope l'apparence de prismes hexaèdres terminés par des pyramides hexaèdres, avec des faces prismatiques striées en travers comme celles du quartz naturel et des faces pyramidales lisses, agissant comme lui sur la lumière polarisée. On prépare une solution chlorhydrique de silice en délayant le chlorure de silicium dans l'eau, ou, plus simplement, en décomposant une solution étendue de silicate alcalin par l'acide chlorhydrique dilué, sans employer un excès de ce dernier, qui retarderait la déshydration de la silice.

Le liquide est chauffé très lentement dans des tubes fermés, à 200 ou 300°. On peut aussi chauffer une solution de bicarbonate de soude à laquelle on a ajouté quelques gouttes de silicate de soude et un excès d'orpiment. A chaud, le sulfure déplace l'acide carbonique sans agir sur la silice gélatineuse (Senarmont, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XXXII, p. 142).

M. Daubrée est arrivé au même résultat en chauffant sous pression du verre avec de l'eau, à une température élevée.

Les conditions de ces expériences de synthèse sont encore incompa-

1. Le coefficient anormal de dilatation conduit à supposer qu'une partie des liquides en question doit offrir un point d'ébullition beaucoup moins élevé encore.

tibles avec la coexistence des principes qui accompagnent le quartz; il est donc probable que les choses se sont passées autrement, et l'imitation des procédés de la nature reste encore à trouver.

Le quartz hyalin se rencontre dans presque tous les terrains, à l'état de géodes; il en existe même dans les terrains calcaires. Mais ce sont surtout les filons traversant les terrains anciens qui en offrent le plus. Il en forme la masse principale, souvent unique, et sert de gangue aux minerais métalliques de ces filons. Les montagnes de la Tarentaise, les Alpes dauphinoises, les Alpes suisses (Saint-Gothard), les montagnes de Madagascar sont renommées par la beauté et le volume de leurs cristaux de quartz. Outre cela, le quartz hyalin cristallisé d'une façon confuse fait partie constante des roches cristallines, des granits entre autres.

La *tridymite* se trouve en druses dans les roches trachytiques, au Mexique, dans la Prusse rhénane, au Mont-Dore, etc.

Sa densité est égale à 2,2-2,3.

Elle est cristallisée en petites lames hexagonales, groupées le plus souvent par trois, parallèlement à une diagonale de l'hexagone (3e système).

Ses autres caractères la rapprochent tout à fait du quartz; elle est cependant plus facilement attaquable par les alcalis.

Elle a été obtenue artificiellement par G. Rose, en chauffant la silice avec du sel de phosphore.

Quartz amorphe anhydre. — La description des nombreuses espèces naturelles de quartz amorphe et anhydre plus ou moins pur, quartz compact ou grains de quartz hyalin réunis par un ciment siliceux, quartz agate, quartz silex en rognons, quartz silex meulière, quartz terreux, tripoli, silice des infusoires, résinite, hydrophane, hyalite, jaspe, pierre de touche, grès, etc., trouve sa place dans le cadre d'une minéralogie. Nous nous contenterons d'indiquer les caractères de la silice amorphe, pulvérulente, obtenue artificiellement, caractères qui s'appliquent également pour la plupart aux espèces nommées plus haut.

On la prépare le mieux en décomposant par de l'acide chlorhydrique en léger excès une solution moyennement concentrée de silicate de soude. Au lieu de chercher à laver la silice précipitée, on dessèche la masse et on chauffe assez le résidu pour expulser l'excès d'acide chlorhydrique, déshydrater la silice et la rendre tout à fait insoluble. On peut alors facilement laver à l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique et enfin à l'eau seule. Le résidu pulvérulent, blanc, est de la silice pure, qui acquiert une densité de 2,3 par la calcination [1]. La décomposition du fluorure de si-

1. La valeur 2,3 pour la densité paraît être une limite vers laquelle tendent toutes les silices anhydres soumises à l'action du feu. Celle du quartz hyalin s'abaisse après calcination de 2,6 à 2,3; celle de la silice amorphe s'élève au contraire par la calcination de 2,2 à 2,3, qui est également la densité de la tridymite. Celle-ci représenterait donc la forme stable vers laquelle convergent toutes les autres sous l'influence de températures élevées.

licium ou du chlorure de silicium par l'eau fournit également de la silice précipitée, qu'il suffit de laver et de sécher fortement pour avoir un produit très pur.

Les agents chimiques se comportent d'une façon analogue avec les diverses espèces de silice anhydre. Cependant le cristal de roche, même pulvérisé, leur oppose généralement une résistance plus grande, et l'attaque en est moins rapide.

Quant à la tridymite, elle se maintient inaltérée en présence de certaines substances qui dissolvent le quartz et la silice amorphe. La silice anhydre est insoluble dans tous les liquides neutres ou acides, même quand ceux-ci sont concentrés. L'acide fluorhydrique fait exception; il dissout toujours la silice, en donnant du fluorure de silicium et de l'eau :

$$[\mathrm{Si\,O^2} + 4\,\mathrm{Fl\,H} = \mathrm{Si\,Fl^4} + 2\,\mathrm{H^2\,O}],$$
$$\mathrm{Si\,O^2} + 2\,\mathrm{Fl\,H} = \mathrm{Si\,Fl^2} + 2\,\mathrm{HO}.$$

Le quartz est moins vivement attaqué que la silice amorphe. Une lessive de potasse caustique dissout la silice amorphe à froid et plus aisément à chaud; elle agit très lentement sur le quartz hyalin pulvérisé et reste sans effet sur la tridymite.

La silice additionnée de 4 fois son poids de carbonate de potasse ou de soude secs, ou mieux d'un mélange à équivalents égaux des deux sels, fond au rouge, en dégageant de l'acide carbonique et en formant un silicate[1].

En solution aqueuse, le carbonate de potasse n'attaque pas la silice anhydre à froid; à chaud la dissolution est nulle avec la tridymite (H. Rose), sensible avec le quartz pulvérisé et assez rapide avec la silice amorphe.

Sous l'influence de la chaleur intense que développe le chalumeau oxyhydrique, la silice fond en un globule vitreux, élastique et cassant après refroidissement, qui passe avant de se solidifier par les mêmes états pâteux que présente le verre; aussi peut-elle être à ce moment éti-

1. D'après M. Mallard, l'action de la silice sur le carbonate de soude, le mélange des deux corps étant chauffé dans un creuset de platine, est un phénomène limité et dont la limite croît continuellement avec la température. y représentant la perte d'acide carbonique, x le temps, a et b deux constantes, on a $y = \frac{ax}{b+x}$. Si l'on a soin d'enlever l'acide carbonique par un courant d'air sec, la valeur de y augmente pour chaque température, sans que pour cela la réaction devienne complète. L'auteur admet qu'au commencement de la réaction il se produit un silicate acide qui se décompose ensuite en silicate neutre et en silice; celle-ci participe de nouveau à la réaction, qui s'arrête lorsqu'il y a équilibre entre les actions mutuelles de la silice, du silicate acide et du silicate neutre. Dans tous les cas, la limitation du phénomène, si elle est bien établie, ne peut dépendre de l'action inverse de l'acide carbonique qui s'échappe dans l'atmosphère.

rée en fils. Elle communique cette propriété à ses combinaisons plus fusibles avec les bases alcalines et alcalino-terreuses, et c'est sur ce caractère qu'est fondée la fabrication du verre soufflé.

Bien que fixe par elle-même à des températures très élevées, la silice peut être entraînée par un courant gazeux rapide, ou par un courant de vapeur d'eau surchauffée.

Elle n'est réduite ni par le charbon ou l'hydrogène, ni par le chlore; mais l'action combinée des deux éléments, charbon et chlore, provoque au rouge vif la formation de chlorure de silicium et d'oxyde de carbone :

$$[Si\,O^2 + 2\,C + Cl^4 = Si\,Cl^4 + 2\,C\,O].$$

Chauffée au rouge blanc, en mélange intime avec du charbon et dans une atmosphère d'azote, elle se convertit en azoture de silicium, Si Az. Le charbon réduit également la silice au rouge vif sous l'influence de certains métaux capables de fournir des siliciures, tels que le fer, le cuivre, l'argent.

La vapeur de potassium lui enlève son oxygène au rouge et donne du silicate de potasse et du silicium.

Hydrates de silice. — Toutes les fois que l'on déplace la silice d'un silicate, en présence de l'eau, par un acide, acides chlorhydrique, sulfurique, carbonique, elle se précipite partiellement en une gelée de silice hydratée, tandis qu'une autre portion reste dissoute en proportions qui varient avec la concentration des liqueurs employées. Avec des solutions très étendues, il arrive même que toute la silice reste dans le liquide et qu'il ne se sépare rien,

Sous quelle forme la silice se trouve-t-elle dissoute? Tout ce que l'on peut affirmer, c'est qu'elle existe dans la liqueur à l'état d'un hydrate spécial, puisque, en la séparant du liquide par précipitation ou par une concentration ménagée, elle donne des hydrates solides.

On n'a pas pu isoler l'hydrate normal dont la composition correspondrait aux silicates neutres $Si\,O^2\,2\,(M^2\,O)$. Ce corps, s'il existe réellement en solution, est trop instable et se transforme par évaporation, même à la température ordinaire, en monohydrate $Si\,O^2\,H^2\,O$.

Pour préparer des solutions aqueuses de silice, exemptes de sel alcalin et d'un excès d'acide fort, on utilise la dialyse. L'acide hydraté soluble est un colloïde; il suffit donc de placer à l'intérieur du vase dialyseur une solution étendue de silicate de soude additionnée d'un léger excès d'acide chlorhydrique et filtrée au besoin. Le sel marin et l'acide chlorhydrique passent à travers le septum, de sorte qu'en renouvelant assez souvent l'eau du vase externe, on arrive à n'avoir plus dans le dialyseur que de l'eau et de la silice colloïdale dissoute. La liqueur peut être

amenée, par évaporation à chaud, jusqu'à une richesse de 14 pour 100 de silice. La concentration doit s'effectuer dans une fiole et non dans une capsule ouverte ; autrement il se formerait sur les bords un anneau de silice concrète qui provoquerait la coagulation de toute la masse.

La solution ainsi obtenue est limpide et dénuée de viscosité ; au bout de quelques jours elle devient opaline et se coagule entièrement en une masse gélatineuse ferme et insoluble, opalescente, qui se contracte peu à peu en expulsant de l'eau. Elle se coagule immédiatement ou en quelques minutes sous l'influence de certains sels ajoutés à faible dose : solution au dix-millième de carbonate de soude ou de bicarbonate de chaux.

L'ammoniaque caustique, les acides sulfurique, azotique, acétique, chlorhydrique, sont sans effet précipitant. L'acide carbonique, au contraire, provoque la séparation.

L'eau de chaux, le carbonate de chaux, certains colloïdes, tels que la gélatine, l'alumine soluble ainsi que l'oxyde de fer soluble, la précipitent.

La saveur est nulle, la réaction sur le tournesol est faiblement acide.

Il est très probable que c'est par l'intermédiaire de cette solution de silice colloïdale que s'effectuent les phénomènes naturels de silicatisation.

L'acide silicique soluble forme, d'après Graham (*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LXV, p. 172), une classe de composés particuliers, colloïdes comme lui-même, différant des silicates ordinaires et qui accusent l'existence d'un acide à poids moléculaire plus grand que celui de l'acide silicique ordinaire. Graham leur donne le nom de *cosilicates*; leur composition varie avec le mode de préparation employé.

L'acide silicique hydraté soluble, desséché à 15° sous le récipient de la machine pneumatique, laisse une masse vitreuse, transparente et très brillante, insoluble et retenant encore 21,99 pour 100 d'eau. Ce nombre correspond à un hydrate de formule SiO^2H^2O. Le même produit paraît se former par la décomposition des éthers siliciques, sous l'influence prolongée de l'humidité. On voit ceux-ci, au bout d'un temps variable pour chaque espèce d'éther silicique, se solidifier en une masse transparente, tendre et fragile au début, s'écrasant facilement sous les doigts, en donnant une poussière blanche. Cette masse se contracte de plus en plus sous l'influence de l'humidité, et finit par donner, au bout de deux à trois mois, un produit transparent, amorphe, ayant l'éclat et la cassure vitreuse du quartz hyalin et une densité relative qui lui permet de rayer le verre, bien qu'avec difficulté. La densité est de 1,77. Elle contient : eau, 21,8 ; silice, 78,2 (Ebelmen, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XVI, p. 157).

Friedel envisage ce composé comme renfermant 2 molécules de
s et 3 molécules d'eau $2(SiO^2).3H^2O = Si^2O^7H^6$.
a silice précipitée par l'acide chlorhydrique ou l'acide carbonique
s une solution d'un silicate alcalin ou celle qui se sépare pendant la
paration de l'acide hydrofluosilicique, séchée dans le vide, retient en
yenne 17,3 pour 100 d'eau et renferme par conséquent $3(SiO^2)2H^2O$.
00° elle perd 1 molécule d'eau et devient $3(SiO^2)H^2O$. A mesure
on élève la température de 100° à 200°, la proportion d'eau s'abaisse.
e n'est plus que de 2,5 pour 100 à 200° et presque nulle à 370°
veri, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XXI, p. 48). Selon Fuchs,
contraire, la silice précipitée par le fluorure de silicium dissous dans
u, séchée dans le vide, renfermerait $3(SiO^2)H^2O$; à 100° elle ne
liendrait plus que $4(SiO^2)H^2O$.
résulte de toutes ces observations qu'il existe un nombre assez con-
rable d'hydrates siliciques très facilement décomposables, partielle-
t ou totalement; en voici la liste :

$O^2.2H^2O$ (?); $SiO^2.H^2O$; $2(SiO^2).3H^2O$; $3(SiO^2).2H^2O$;
$3(SiO^2)H^2O$; $4(SiO^2).H^2O$.

es hydrates siliciques naturels se rapprochent par leur composition
'un ou de l'autre de ces produits artificiels.
orsque dans l'expérience d'Ebelmen, l'éther silicique retient du chlo-
de silicium, la silice hydratée obtenue, d'abord transparente et
e, devient tout à fait opaque après quelques mois d'exposition à l'air.
e substance est un véritable hydrophane; elle happe fortement à la
que et devient diaphane en absorbant de l'eau.
es hydrates naturels sont le quartz résinite, l'opale commune et
le de feu, l'hyalite, l'hydrophane. La teneur en eau varie de 5 à 12
r 100 et la densité de 2,11 à 2,35.
u point de vue chimique nous n'avons qu'à signaler une grande fa-
é à se convertir par la chaleur en silice anhydre et une solubilité
rapide que pour cette dernière dans l'acide fluorhydrique, les
lis caustiques et carbonatés.
nalyse. — La composition de la silice a été déterminée par synthèse
cte au moyen du silicium et mieux par l'analyse du chlorure du
ium, dont la formule ne peut qu'être parallèle à celle de la silice, à
se des relations de transformation sous l'influence de l'eau. On a
ément

$$Si^m Cl^{2n} + n(H^2O) = 2nClH + Si^m O^n$$

ez t. I, p. 537).

La silice libre ou combinée se reconnaît le mieux par l'essai au chalumeau sur un fil de platine avec une perle de sel de phosphore. La masse, si elle contient de la silice, fait voir un squelette blanc, nageant sans se dissoudre dans la perle fondue.

On mélange une petite quantité de matière avec du fluorure de potassium pulvérisé et du sel de phosphore desséché et l'on chauffe dans un petit creuset en platine que l'on couvre avec une capsule en platine remplie d'eau et dont la face inférieure, qui regarde la matière, est humectée. S'il y a de la silice dans le mélange, il se formera contre la paroi humide un dépôt blanc gélatineux. Le fluorure employé doit être exempt de silice.

Il est toujours possible de mettre la silice en évidence et de la débarrasser des corps qui l'accompagnent, en fondant avec 4 parties de carbonate de soude, reprenant la masse par l'acide chlorhydrique étendu jusqu'à dissolution ou conversion en gelée transparente. On évapore à sec, on calcine modérément et on traite par l'eau bouillante additionnée d'acide chlorhydrique. Le résidu blanc pulvérulent sera très probablement constitué par de la silice et pourra être soumis aux essais au chalumeau ou traité par l'acide fluorhydrique.

L'acide silicique se dose toujours en liberté après avoir été isolé et purifié, comme il vient d'être dit.

Usages. — Les applications de la silice sont très nombreuses. On utilise généralement les produits naturels, quartz hyalin, opale, jaspe, silex pyromaque, silex meulière, grès divers, tripoli, comme pierres précieuses, comme poudres à polir et comme matériaux de construction.

La silice pulvérulente des infusoires est employée pour absorber la nitroglycérine et pour préparer la dynamite ou autres compositions explosives et détonantes.

Les propriétés optiques du quartz cristallisé le rendent précieux dans la construction d'une foule d'appareils de physique.

Acide siliciformique anhydre, $Si^2H^2O^5$.

Il constitue une poudre blanche, légère et volumineuse, assez semblable à la silice, qui se forme lorsqu'on dirige lentement, dans de l'eau à 0°, les vapeurs de silicichloroforme.

La réaction génératrice se représente ainsi :

$$2(SiHCl^3) + 3H^2O = Si^2H^2O^5 + 6HCl.$$

Pour le recueillir, on lave le précipité à l'eau *froide*, on l'exprime entre des doubles de papier à filtrer et on sèche dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

A la température ordinaire, l'eau commence à le détruire avec dégagement d'hydrogène. Les alcalis caustiques et carbonatés, ainsi que l'ammoniaque, produisent immédiatement la même réaction :

$$Si^2H^2O^3 + H^2O + Aq = 2(SiO^2Aq) + H^4$$ [1].

Les acides concentrés, voire même l'acide nitrique, sont sans action sur lui ; l'acide fluorhydrique seul le dissout avec effervescence d'hydrogène. Fortement chauffé au contact de l'air, il prend feu et décrépite avec une lumière phosphorescente ; en même temps l'hydrogène dégagé s'enflamme avec détonation. Dans l'oxygène il brûle avec éclat.

L'acide siliciformique anhydre résiste à une température de 300°. Porté au rouge dans un courant d'hydrogène, il se décompose avec production de silice, d'hydrogène silicié et de silicium.

Il n'est pas complètement insoluble dans l'eau. Les eaux de lavage dégagent pendant longtemps de l'hydrogène et présentent des propriétés réductrices énergiques vis-à-vis des sels d'or, de palladium, d'argent et d'autres composés réductibles, acide sélénieux, oxyde de cuivre, acide sulfureux.

Silicone ou chryséone, $Si^4H^4O^3$ ou $Si^6H^6O^4$.

Le siliciure de calcium, Si^2Ca, obtenu par la fusion d'un mélange de silicium cristallisé, de chlorure de calcium et de sodium, sous la forme d'un régule métallique, gris-bleuâtre et cristallin, étant traité par l'acide chlorhydrique, fournit un corps jaune, la silicone ; on abandonne le siliciure de calcium concassé et couvert d'une couche d'acide chlorhydrique fumant dans un endroit frais et obscur, jusqu'à cessation de dégagement d'hydrogène. La masse additionnée de 6 à 8 volumes d'eau est filtrée et le résidu est séché, après lavage, dans le vide sec. La silicone se présente alors sous la forme de feuillets d'un jaune orangé vif (pseudomorphose du siliciure de calcium). Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool, le sulfure de carbone, les chlorures de silicium et de phosphore. Chauffée, elle fonce en couleur, déflagre légèrement et brûle en laissant un résidu de silice colorée par du silicium ; à l'abri de l'air, elle donne de l'hydrogène, de l'acide silicique et du silicium. L'eau la décompose rapidement à 190° en hydrogène et en silice. La lumière favorise sa destruction sous l'influence de l'eau et la provoque déjà à la température ordinaire, en le convertissant en un corps qui semble être l'acide siliciformique anhydre.

1. Wœhler et Buff, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CIV, p. 94 ; t. CXXVII, p. 268 ; Friedel et Ladenburg, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (4), t. XXIII, p. 430.

Les alcalis caustiques ou carbonatés et l'ammoniaque agissent comme sur l'acide siliciformique, en dégageant de l'hydrogène. Il exerce une action réductrice énergique en présence des alcalis.

En admettant la formule $Si^4H^4O^3$, on expliquerait sa formation par l'équation

$$2\,(Si^2Ca) + 4\,ClH + 3\,H^2O = Si^4H^4O^3 + H^6 + 2\,CaCl^2.$$

Avec l'acide chlorhydrique étendu le siliciure de calcium fournit un composé blanc, en feuillets nacrés, qui s'enflamme spontanément au contact de l'air lorsqu'il est sec. Il paraît contenir $Si^4H^6O^3$ (voyez, pour plus de détails, le Mémoire de Wœhler, *Ann. der Chem. und. Pharm.*, t. CXXVII, p. 257).

L'intérêt qui s'attache à ces composés, aussi bien à l'acide siliciformique qu'à la silicone et aux produits analogues, dérive surtout de ce qu'ils représentent des exemples de corps comparables aux dérivés ternaires du carbone, avec substitution totale du silicium au carbone.

Nous aurons l'occasion, dans la suite, d'en étudier d'autres où la substitution n'est que partielle.

En comparant ainsi le silicium au carbone, on verra que la valence ou l'atomicité peut bien imprimer aux composés les plus simples de ces deux éléments de même valence des formes semblables et parallèles, mais l'analogie ne va pas très loin ; la série des dérivés du carbone laisse bientôt derrière elle celle des dérivés du silicium. L'atomicité n'est donc ici qu'un côté limité de la question et ne peut être invoquée seule dans des considérations sur les probabilités de formation des corps.

Sulfure de silicium, $[SiS^2]$ SiS^2.

Le sulfure de silicium, découvert par M. Fremy, est solide, cristallisable en longues aiguilles soyeuses, susceptibles de se volatiliser dans un courant de gaz.

Il a été obtenu par l'action des vapeurs de sulfure de carbone sur un mélange intime de charbon et de silice porté à l'incandescence dans un tube. Le sulfure formé est entraîné par l'oxyde de carbone qui prend naissance en même temps et vient se condenser dans les parties froides.

L'eau le décompose immédiatement en produisant de la silice et de l'hydrogène sulfuré :

$$SiS^2 + H^4O^2 = 2\,SH^2 + SiO^2.$$

Chlorures de silicium.

Il existe deux chlorures de silicium bien définis ; ils correspondent au tétrachlorure et au sesquichlorure de carbone [$SiCl^4$ et Si^2Cl^6] ou $SiCl^2$ et Si^3Cl^5.

Tétrachlorure, [$SiCl^4$]$SiCl^2$. — Il prend naissance par la combinaison directe du chlore sec avec le silicium chauffé ou par l'action combinée du chlore et du carbone sur l'acide silicique, à une température élevée :

$$[SiO^2 + 2C + Cl^4 = SiCl^4 + 2CO],$$
$$SiO^2 + 2C + Cl^2 = SiCl^2 + 2CO.$$

On utilise l'une ou l'autre de ces réactions pour le préparer. La première est plus facile à diriger, mais plus coûteuse; la seconde exige certaines précautions. Le mélange de silice et de charbon doit être très intime et parfaitement sec, ainsi que le chlore; la température la plus convenable est celle du rouge vif; enfin la condensation des vapeurs de chlorure de silicium est rendue délicate par leur mélange avec un gaz non coercible, tel que l'oxyde de carbone.

La silice amorphe pure et divisée, obtenue par précipitation, est mélangée avec la moitié de son poids environ de noir de fumée ; on ajoute ensuite de l'huile, de manière à former une pâte consistante, que l'on partage en petits cubes ou en sphères; celles-ci sont saupoudrées de noir, pour éviter l'adhérence, et chauffées progressivement au rouge vif dans un creuset couvert. Le corps gras se décompose en laissant un résidu de charbon intimement incorporé à la masse. Après refroidissement, on introduit les boulettes dans une cornue en grès tubulée. La tubulure est assez longue pour faire saillie au dehors du dôme du fourneau à réverbère, dôme qu'elle traverse par un orifice latéral ménagé à côté de la cheminée. On a fixé dans cette tubulure, au moyen d'un bon lut argileux, un tube étroit en porcelaine, descendant jusqu'au fond de la panse et mis en communication par son extrémité libre avec un appareil à chlore sec. Le col de la cornue porte un gros tube en verre bien fixé par un bouchon et mis en relation avec un serpentin réfrigérant.

Lorsque la température du fourneau atteint le rouge vif, on fait passer dans l'appareil un courant de chlore sec.

La réaction commence aussitôt, et l'on voit apparaître le chlorure de silicium, qui se condense dans le serpentin et coule dans un récipient sec communiquant avec lui.

Si l'on a bien pris toutes les précautions pour avoir des joints hermétiques et pour éviter la présence de l'humidité, l'opération peut être f

cilement conduite jusqu'au bout. La présence de l'eau se révèle par des dépôts de silice qui recouvrent l'intérieur des tubes abducteurs d'un enduit blanc. Il est bon, pour utiliser autant que possible les vapeurs de chlorure qui tendent à être entraînées par le gaz oxyde de carbone, de faire passer finalement les produits dans un tube en U entouré d'un mélange de glace et de sel.

Lorsqu'on emploie le silicium amorphe ou cristallisé, il suffit de placer ce corps bien desséché dans un tube en verre peu fusible, que l'on porte au rouge sombre sur une grille à analyse, et au travers duquel on dirige un courant modérément rapide de chlore sec. L'absence de gaz non condensable (tout le chlore est absorbé par le silicium) rend très facile la liquéfaction du chlorure; un petit réfrigérant de Liebig, fixé à l'extrémité du tube, satisfait à cette condition.

Le chlorure de silicium prend encore naissance, en même temps que le silicichloroforme, par l'action du gaz chlorhydrique sur le silicium au rouge.

Le chlorure brut obtenu par les procédés décrits plus haut contient du chlore en excès et des matières solides entraînées, ainsi que des chlorures de fer et d'aluminium. On l'agite avec du mercure pour éliminer le chlore libre et on le rectifie au thermomètre, en recueillant ce qui passe vers 60°.

Ainsi purifié, il constitue un liquide incolore, d'une densité égale à 1,522 à 0°, bouillant à 59°; la densité de sa vapeur par rapport à l'air est de 5,890 et correspond à 2 volumes pour la formule $SiCl^4$. Son odeur est piquante et acide, et il répand à l'air des fumées à cause de la facilité avec laquelle il est décomposé par l'eau, en donnant de la silice hydratée et de l'acide chlorhydrique :

$$[SiCl^4 + 2H^2O + Aq = SiO^2Aq + 4ClH],$$
$$SiCl^2 + 2HO + Aq = SiO^2Aq + 2ClH.$$

Il réagit d'une façon analogue sur divers groupes de composés organiques appartenant au type de l'eau, tel que l'alcool (voyez tome III, chimie du carbone).

Si l'on dirige à travers un tube en porcelaine chauffé au rouge un mélange de gaz sulfhydrique et de vapeurs de tétrachlorure de silicium, en condensant les produits volatils dans des tubes en U fortement refroidis, on obtient un liquide d'où l'on peut séparer par distillation fractionnée un produit bouillant entre 95 et 97°, et dont la composition est représentée par la formule $SH.SiCl^3$.

On a

$$SH^2 + SiCl^4 = ClH + SH.SiCl^3.$$

Nous étudierons en chimie organique un produit connu sous le nom de *mercaptan* et qui renferme

$$SH.CH^5.$$

Les deux expressions sont semblables, Si remplaçant C, et Cl^3 remplaçant H^3.

L'eau le décompose, d'après l'équation

$$SH.SiCl^3 + 2H^2O = 3ClH + SH^2 + SiO^2$$

La vapeur de chlorure de silicium mélangée à de l'air ou à de l'oxygène et chauffée au rouge vif dans un tube se transforme en oxychlorures. Le même phénomène se produit lorsqu'on la dirige sur certains oxydes portés à l'incandescence : à une température élevée, le chlorure de silicium réagit sur le silicium en donnant un ou plusieurs chlorures plus riches en silicium, sesquichlorure et protochlorure.

Le sulfocyanure de plomb réagit sur le chlorure de silicium, en fournissant du chlorure de plomb et du *sulfocyanure de silicium* $(CyS)^4Si$. Ce dernier est un corps solide, cristallisable et volatil, que l'eau décompose facilement en acide sulfocyanique et en silice gélatineuse (Miquel) :

$$[(CyS)^4Si + 2H^2O = SiO^2 + 4(CySH)].$$

L'analyse du chlorure de silicium se fait très facilement en en décomposant un poids connu par l'eau et en dosant l'acide chlorhydrique et l'acide silicique formés.

Sesquichlorure de silicium, $[Si^2Cl^6]$. — Il constitue un liquide incolore, fumant à l'air, cristallisable à —1°, bouillant à 146° et décomposable par l'eau en acide chlorhydrique et en un produit (Si^2O^3Aq?) qui reste en grande partie dissous dans l'acide chlorhydrique aqueux, et que l'ammoniaque précipite en flocons avec dégagement d'hydrogène. La solution de l'oxyde Si^2O^3Aq réduit le permanganate de potasse et l'acide chromique. La vapeur de sesquichlorure s'enflamme à l'air lorsqu'elle est fortement chauffée; elle se décompose en silicium et en perchlorure de silicium entre 350 et 800°, avec d'autant plus de rapidité que la température est plus élevée :

$$[2(Si^2Cl^6) = 3(SiCl^4) + Si].$$

On obtient le sesquichlorure : 1° en chauffant doucement le sesquiiodure de silicium (voyez plus loin) avec du bichlorure de mercure; 2° par l'action du chlorure de silicium sur le silicium fondu à haute température. Dans ces dernières conditions, on obtiendrait en out

d'après MM. Troost et Hautefeuille, un autre sous-chlorure plus riche en silicium (*protochlorure*, $SiCl^2$) que l'eau décomposerait en acide chlorhydrique et en oxyde de silicium hydraté ($Si\theta . Aq$), réduisant le permanganate de potasse et l'acide chromique comme le composé $Si^2\theta^3Aq$, ainsi que le chlorure d'or et l'acide sélénieux. L'existence du protochlorure de silicium est rendue probable d'après les faits annoncés, mais le corps n'a pas encore été isolé à l'état de pureté.

Oxychlorures de silicium. — Lorsqu'on fait passer du chlorure de silicium mélangé à de l'air ou à de l'oxygène à travers un tube renfermant des fragments de feldspath et chauffé au rouge vif, il se sépare du chlore. Les produits condensés étant fractionnés et le chlorure de silicium qu'on en retire étant soumis de nouveau à la même réaction, on finit par accumuler une certaine quantité de liquide bouillant entre 136° et 139°, qui offre la composition correspondant à la formule $Si^2\theta Cl^6$. Ce produit est limpide, fumant à l'air, et décomposable par l'eau en acide chlorhydrique et en acide silicique hydraté.

MM. Troost et Hautefeuille ont encore signalé l'existence d'autres oxychlorures bouillant à des températures plus élevées, mais leur étude réclame de nouvelles expériences avant qu'on puisse les faire entrer dans le cadre des composés bien établis.

Bromures de silicium.

On connaît deux bromures de silicium.

Le *tétrabromure*, $SiBr^4$, se forme par l'action de la vapeur de brome sur un mélange incandescent de silice et de charbon; on le purifie comme le perchlorure. C'est un liquide incolore, d'odeur piquante, fumant à l'air, bouillant à 153°,4 et se solidifiant entre 12 et 15° en une masse blanche nacrée. Densité 2,813. L'eau le décompose en silice et en acide bromhydrique.

Le *sesquibromure*, Si^2Br^6, se prépare en faisant réagir une solution de brome dans le sulfure de carbone sur le sesquiiodure de silicium. On enlève l'iode déplacé au moyen du mercure et on chasse le sulfure de carbone par distillation. Il reste un corps solide, cristallisé en lamelles, bouillant vers 240°.

Le *chlorobromure de silicium*, $SiCl^3Br$, prend naissance dans l'action du brome sur le silicichloroforme :

$$[SiHCl^3 + 2Br = BrH + SiCl^3Br].$$

C'est un liquide limpide, bouillant à 80°, que l'eau décompose en silice et en acides chlorhydrique et bromhydrique.

L'existence d'un chlorobromure $SiCl^2Br^2$ engendré dans les mêmes conditions est probable.

Iodures de silicium.

On connaît le periodure ou tétraiodure, SiI^4, et le sesquiiodure, Si^2I^6.

Periodure. — Il se prépare par la combinaison directe des éléments.

Pour réussir l'expérience, il convient de procéder comme l'indique M. Friedel, qui l'a découvert :

Un tube en verre peu fusible est étranglé en deux points. La première partie reçoit de l'iode sec ; la seconde, entourée d'un clinquant et d'une longueur de 25 à 50 centimètres, est remplie de silicium cristallisé ; enfin la troisième partie porte des renflements dans lesquels peut se réunir le produit formé.

On commence par chasser l'air par un courant d'oxyde de carbone bien sec, on chauffe le silicium, puis on volatilise l'iode, qui est entraîné par le courant gazeux et vient se mettre en relation avec le silicium. Le tétraiodure formé se condense dans les parties froides sous la forme d'un liquide jaunâtre, se figeant en une masse cristalline. Si le produit renferme de l'iode, on le dissout dans le sulfure de carbone sec, on agite avec du mercure et on distille le sulfure de carbone.

Le tétraiodure est solide, cristallin, jaunâtre, fusible à 120°,5 ; il bout vers 290°. Sa vapeur s'enflamme au contact de l'air, à chaud. Par cristallisation dans le sulfure de carbone ou par sublimation lente on l'obtient en octaèdres réguliers. Il fume au contact de l'air humide et se décompose par l'eau en donnant de la silice et de l'acide iodhydrique. Chauffé pendant longtemps en tube scellé à 280° environ avec de l'argent en poudre fine, il se convertit en sesquiiodure Si^2I^6 :

$$[2\,(SiI^4) + Ag^2 = Si^2I^6 + 2\,IAg].$$

Sesquiiodure. — Nous venons de dire comment il se formait. Généralement il reste du periodure non décomposé, que l'on sépare en traitant la masse par le sulfure de carbone et en utilisant la moindre solubilité du sesquiiodure dans ce véhicule.

Le sesquiiodure se sépare par refroidissement de sa solution concentrée dans le sulfure de carbone en lames hexagonales incolores, très nettes ou en assez gros rhomboèdres.

Chauffé à la pression ordinaire ou dans le vide, il se sublime partiellement en se décomposant en periodure SiI^4 et en laissant un résidu orangé, insoluble dans le sulfure de carbone, dans la benzine, dans le chloroforme et dans le chlorure de silicium.

Le résidu précédent paraît répondre à la formule SiI^2; l'eau le décompose en une matière blanche qui dégage plus d'hydrogène sous l'influence de la potasse que le sesquiiodure.

Le sesquiiodure fond dans le vide vers 250° en se décomposant en partie.

1 partie de sulfure de carbone dissout, à 27°, 0,26 de sesquiiodure et 2,2 de tétraiodure.

Les cristaux de sesquiiodure, mis en contact avec de l'eau glacée, se décomposent sans dégagement d'hydrogène, en donnant une matière blanche qui, séchée dans le vide, répond à la formule $Si^2O^3H^2O$:

$$Si^2I^6 + 4H^2O = Si^2O^3H^2O + 6HI.$$

Traitée par la potasse, la masse blanche se convertit en acide silicique, en dégageant un volume d'hydrogène répondant à l'équation

$$Si^2O^3H^2O + Aq = 2(SiO^2Aq) + H^2.$$

Cet oxyde hydraté, que l'on peut appeler *silicioxalique*, sa formule rappelant celle de l'acide oxalique, réduit le permanganate de potasse et l'acide chromique; il ne réduit pas les sels d'or ni l'acide sélénieux.

Fluorure de silicium, $[SiFl^4]$ $SiFl^2$.

Le fluorure de silicium est gazeux à la température ordinaire, incolore, fumant à l'air, d'odeur et de réaction acides. Il a été liquéfié par une forte pression et solidifié à — 140°.

Il se prépare par la réaction de l'acide fluorhydrique sur la silice :

$$4FlH + SiO^2 = 2H^2O + SiFl^4.$$

Le phénomène serait bientôt limité par la décomposition inverse qu'éprouve le fluorure de silicium au contact de l'eau, si l'on n'avait soin d'opérer en présence d'un grand excès d'acide sulfurique.

Le procédé de préparation le plus avantageux consiste à faire un mélange de fluorure de calcium et de silice divisés, en employant pour 2 molécules de fluorure, $2(Fl^2Ca_{''})$, 1 molécule de silice. Il est même convenable de forcer la dose du dernier produit. Le tout est traité dans un ballon en verre par un grand excès d'acide sulfurique concentré. On chauffe doucement et l'on recueille le gaz sur la cuve à mercure, en évitant l'emploi de vases et de tubes abducteurs humides. L'acide fluorhydrique produit par double décomposition entre le fluorure de cal-

et l'acide sulfurique rencontre à l'état naissant la silice qu'il trans-
› en fluorure de silicium.
au n'exerce qu'une décomposition partielle sur ce gaz, qu'elle ab-
avec énergie ; la réaction est limitée par la stabilité d'une com-
son d'acide fluorhydrique et de fluorure de silicium connue sous le
d'*acide hydrofluosilicique.*
a

$$3\,SiFl^4 + 2\,H^2O + Aq = SiO^2 . Aq + 2\,(SiFl^4\,2\,FlH).$$

tiers du silicium se précipite à l'état de silice hydratée.
ec la potasse hydratée, il se forme d'une manière analogue du fluo-
te de potasse et de la silice :

$$3\,SiFl^4 + 4\,(KHO) = SiO^2 + 2\,(SiFl^4\,2\,FlK) + 2\,H^2O.$$

soude, au contraire, ne donne que du fluorure de sodium et de la
:

$$SiFl^4 + 4\,(NaHO) = SiO^2 + 4\,FlNa + 2\,H^2O.$$

tains oxydes anhydres, chaux vive, etc., absorbent le fluorure avec
orte élévation de température et même avec incandescence ; on ob-
de la silice et du fluorure :

$$2\,(Ca_{\prime\prime}O) + SiFl^4 = SiO^2 + 2\,(Ca_{\prime\prime}Fl^2).$$

métaux alcalins décomposent à chaud le gaz fluorure de silicium,
nise en liberté de silicium.
mmoniaque s'y combine dans le rapport de 2 volumes d'ammo-
e pour 1 volume de fluorure. Le composé $SiFl^4\,2\,(AzH^3)$, ainsi
, est solide, blanc, volatil et décomposable par l'eau en silice, fluor-
ite d'ammoniaque et fluosilicate.

Acide hydrofluosilicique, $[SiFl^4 . 2FlH]$ $SiFl^2 . FlH$.

t acide se laisse envisager comme une combinaison de fluorure de
um et d'acide fluorhydrique, dans laquelle l'acide fluorhydrique
ait pas perdu sa capacité de saturation et ses fonctions acides ; il
connu qu'en solutions aqueuses. On peut concentrer celles-ci jus-
consistance presque sirupeuse.
l'on cherche à chasser l'eau par la chaleur, au delà d'une certaine
e il émet du fluorure de silicium gazeux. Évaporé dans une cap-
en platine, il ne laisse aucun résidu, car il se volatilise finalement
e résolvant en ses principes constituants.

L'acide fluosilicique est un réactif fréquemment utilisé dans les laboratoires pour opérer certaines précipitations, notamment pour séparer la potasse et la baryte, bases avec lesquelles il forme des fluosilicates insolubles. Sa préparation offre donc quelque intérêt. Elle est fort simple, car il suffit de faire arriver le gaz fluorure de silicium en contact avec l'eau. Dans cette opération l'hydrate silicique qui se dépose en abondance tend à obstruer les tubes adducteurs : aussi convient-il d'employer quelques précautions.

Le ballon dans lequel on prépare le fluorure de silicium par la méthode indiquée plus haut porte un tube de dégagement d'assez gros diamètre intérieur, courbé à deux angles droits et dont l'extrémité libre plonge à une profondeur de 2 à 3 centimètres dans du mercure. Au-dessus du métal se trouve une couche d'eau qui absorbe et décompose le fluorure de silicium. Grâce à ce dispositif, l'intérieur du tube ne se mouille pas et la silice ne peut s'y former.

Il est encore plus avantageux de préparer le fluorure de silicium dans une cornue en verre dont le col se trouve engagé librement dans un ballon incliné, à moitié rempli d'eau. L'extrémité du col arrive au centre du ballon et à peu de distance de la surface liquide. De temps en temps, on donne au ballon un mouvement de rotation pour briser et faire tomber les pellicules superficielles de silice.

La solution est filtrée, lorsqu'elle est suffisamment chargée, et concentrée.

Les liqueurs les plus concentrées contiennent environ 34 pour 100 d'acide et ont une densité de 1,316 à 17°,5.

Voici, du reste, quelques indications empruntées à Stolba sur la richesse et la densité correspondante de solutions à divers degrés de concentration :

Richesse pour 100.	Densité de la liqueur à 17°,5.
34	1,3162
32	1,2951
30	1,2742
28	1,2536
26	1,2335
20	1,1748
14	1,1190
6	1,0407
1	1,0080

Nous avons vu (t. II, p. 14) quels sont les phénomènes thermiques accompagnant la dissolution de la silice par l'acide fluorhydrique aqueux, circonstance dans laquelle il se produit également de l'acide hydrofluosilicique, et quelles sont les conclusions que l'on peut en tirer au point de la constitution de cet acide.

Azotures de silicium.

D'après les observations de MM. Deville et Wœhler (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CIV, p. 256 ; t. CX, p. 248), le silicium s'unit directement à l'azote. On chauffe un petit creuset en charbon de cornues fermé par un couvercle, contenant du silicium cristallisé et enterré dans la brasque en noir de fumée fortement tassée d'un creuset plus grand.

Après quelques heures d'exposition à une température très élevée, au rouge blanc éblouissant, et après refroidissement, on trouve en grande partie le silicium converti en une substance blanche, pulvérulente, tandis que l'espace vide est rempli d'une matière floconneuse, verdâtre, très légère, adhérente aux surfaces internes. L'augmentation de poids du creuset peut atteindre la moitié du poids du silicium.

Le contenu du creuset est un mélange de silicium non encore modifié et de deux azotures, dont l'un est blanc et se dissout facilement, sans dégagement de gaz, dans l'acide fluorhydrique, et dont l'autre, verdâtre ou vert clair, est inattaquable par ce réactif, ainsi que par une solution bouillante de potasse caustique. On traite la masse par l'acide fluorhydrique qui dissout l'azoture blanc, puis, après lavage à l'eau, par une lessive chaude de potasse caustique, qui enlève le silicium en dégageant de l'hydrogène. Le résidu lavé à l'eau et à l'acide, et en dernier lieu à l'eau, puis séché, se présente sous la forme d'une poudre amorphe, vert clair, inaltérable à l'air et qu'on ne peut attaquer que par la fusion au rouge sombre avec de la potasse caustique. Il dégage alors de l'ammoniaque et de l'hydrogène, en se convertissant en silicate alcalin.

La composition de ce corps conduit à la formule $x(\mathrm{SiAz})$, correspondant au cyanogène silicique.

On peut le chauffer au rouge sombre dans l'oxygène sans l'altérer. Avec le chlore au rouge il perd du silicium volatilisé à l'état de chlorure et il reste une poudre blanche, soluble à froid dans l'acide fluorhydrique, qui paraît être identique avec l'azoture blanc obtenu directement, corps dont la composition répondrait à la formule $\mathrm{Si^3Az^4}$:

$$\mathrm{Si^3Az^4} + 12\mathrm{FlH} = 3\mathrm{SiFl^4} + 4\mathrm{AzH^3}.$$

L'azoture de silicium chauffé avec du minium ou avec de l'oxyde puce de plomb donne de la silice et des vapeurs nitreuses.

CHAPITRE IX

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'OXYGÈNE, AVEC LE SOUFRE ET AVEC LES ÉLÉMENTS HALOGÈNES

Le carbone forme avec l'oxygène deux composés importants, l'acide carbonique [$\text{C}\Theta^2$] et l'oxyde de carbone [$\text{C}\Theta$], renfermant pour la même quantité de carbone des doses d'oxygène qui sont entre elles dans le rapport de 2 à 1. Dans des conditions particulières, on obtient un ou plusieurs sous-oxydes solides, encore mal définis, et qui répondent à la formule $n(\text{C}\Theta) + \text{C}$, tels que $\text{C}^4\Theta^3$ et $\text{C}^5\Theta^4$.

L'acide oxalique, $\text{C}^2\Theta^3 . \text{H}^2\Theta$ ou $\text{C}^2\text{H}^2\Theta^4$, peut être envisagé comme le monohydrate d'un oxyde anhydre $\text{C}^2\Theta^3$, intermédiaire entre l'acide carbonique et l'oxyde de carbone, mais non encore isolé.

Nous rattacherons à l'histoire de l'oxyde de carbone celle de l'acide formique et de quelques produits qui prennent naissance par l'action simultanée de l'eau et de l'oxygène sur les composés de l'oxyde de carbone avec les métaux alcalins, acides rhodizonique et croconique; enfin nous étudierons également dans ce chapitre les composés spéciaux obtenus par l'oxydation du graphite, acide graphitique, etc.

L'acide carbonique et l'oxyde de carbone se rapprochent par des relations de transformations réciproques très simples :

1° L'oxyde de carbone s'unit directement à l'oxygène en se convertissant en acide carbonique :

$$[\text{C}\Theta + \Theta = \text{C}\Theta^2],$$
$$\text{CO} + \text{O} = \text{CO}^2.$$

2° L'acide carbonique soumis à l'action de certains agents réducteurs est transformé en oxyde de carbone :

$$\left[\begin{array}{l}\text{C}\Theta^2 + \text{Zn} = \text{Zn}\Theta + \text{C}\Theta \\ \text{C}\Theta^2 + \text{C} \ = \text{C}\Theta + \text{C}\Theta.\end{array}\right]$$
$$\text{CO}^2 + \text{Zn} = \text{ZnO} + \text{CO},$$
$$\text{CO}^2 + \text{C} = 2\text{CO}.$$

Oxyde de carbone, $[CO] = 28$ ou $CO = 14$.

L'oxyde de carbone, découvert en 1799 par Priestley, mieux étudié plus tard par Clément et Désormes et par Cruikshank, qui établirent sa véritable composition élémentaire, représente le premier terme de l'oxydation du carbone à une température élevée.

C'est un gaz incolore, inodore et sans saveur, considéré longtemps comme incoercible et permanent. M. Cailletet a constaté récemment la possibilité de le liquéfier, dans des conditions analogues à celles qui réussissent avec l'oxygène, Sa densité est très voisine de celle de l'azote et égale à 0,9678 par rapport à l'air et à 14 par rapport à l'hydrogène. L'eau et l'alcool en absorbent une faible fraction de leur volume.

COEFFICIENTS DE SOLUBILITÉ DE L'OXYDE DE CARBONE.

Température.	Dans l'eau.	Dans l'alcool.	
0°.	0,03287	0,20443	
5°.	0,02920	0,20443	
10°.	0,02635	0,20443	
15°.	0,02432	0,20443	
20°.	0,02312	0,20443	(Bunsen.

Il est à remarquer que la solubilité dans l'alcool ne varie pas de 0 à 20°.

État naturel, conditions de formation et préparation. — L'oxyde de carbone ne se rencontre pas à l'état naturel. Sa présence n'a pas été signalée dans les émanations volcaniques.

Comme conditions générales de formation, nous pouvons mentionner : la combustion incomplète des diverses variétés de carbone ; la réduction partielle de l'acide carbonique par le charbon, par le fer, par le zinc et par d'autres métaux ; la décomposition, sous l'influence de la chaleur, avec ou sans le concours de l'acide sulfurique, de certaines matières organiques, acides oxalique, formique, tartrique, citrique, sucres, etc.

Pour préparer le gaz oxyde de carbone, on peut employer l'un ou l'autre des procédés suivants :

1° L'acide carbonique obtenu par la décomposition du carbonate de chaux sous l'influence de la chaleur ou d'un acide (acides sulfurique, chlorhydrique) est dirigé à travers une colonne de charbon portée au rouge. On peut se servir à cet effet d'un tube en porcelaine ou en fer, bourré de charbon de bois ou de coke et chauffé dans un fourneau à réverbère allongé. Si le courant de gaz acide carbonique est assez lent, la totalité de ce produit est ramenée à l'état d'oxyde de carbone d'après l'équation

$$CO^2 + C = 2CO,$$

qui montre que le volume du gaz se double par le fait de cette transformation.

L'action du carbone peut se porter sur l'acide carbonique combiné à une base. Ainsi, un mélange intime de 6 parties de craie (carbonate de chaux) et de 1 partie de charbon dégage de l'oxyde de carbone par la calcination dans une cornue en fer ou en terre réfractaire.

Industriellement, l'oxyde de carbone se prépare mélangé à de l'azote en faisant passer un courant d'air à travers une colonne incandescente de charbon ou de coke. Au point d'arrivée, la combustion est complète et donne de l'acide carbonique qui se convertit plus loin en oxyde de carbone par son contact avec le carbone porté à une température élevée.

Un procédé de préparation très commode, et fréquemment employé dans les laboratoires, est fondé sur la décomposition de l'acide oxalique par un excès d'acide sulfurique concentré. Sous l'influence de la chaleur, l'acide oxalique se dissout d'abord, puis se dédouble en eau qui se combine à l'acide sulfurique et en un mélange à volumes égaux de gaz acide carbonique et oxyde de carbone :

$$[\text{Ꞓ}^2\text{O}^3 . \text{H}^2\text{O} \text{ ou } \text{Ꞓ}^2\text{H}^2\text{O}^4 = \text{H}^2\text{O} + \text{ꞒO}^2 + \text{ꞒO}],$$
$$\text{C}^2\text{O}^5\text{HO} = \text{HO} + \text{CO}^2 + \text{CO}.$$

La marche de l'opération est facile à régler, et le dégagement peut être ralenti à volonté en modérant la chaleur du foyer. On fait barboter les gaz dans des flacons laveurs contenant de la potasse caustique qui absorbe l'acide carbonique. L'acide formique et les formiates remplaceraient avantageusement l'acide oxalique, s'ils étaient plus faciles à obtenir ; ils se décomposent, en effet, par l'acide sulfurique concentré et chaud, en donnant de l'oxyde de carbone pur :

$$[\text{ꞒH}^2\text{O}^2 = \text{H}^2\text{O} + \text{ꞒO}],$$
$$\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4 = 2\text{HO} + 2\text{CO}.$$

Le cyanure jaune desséché, chauffé avec un excès d'acide sulfurique concentré, dégage également de l'oxyde de carbone. On peut admettre qu'il se produit d'abord de l'acide cyanhydrique [ꞒAzH] ou C^2AzH, par double décomposition entre l'acide sulfurique monohydraté et le cyanure de potassium contenu dans le cyanoferrure de potassium, [4(ꞒAzK) . (ꞒAz)²Fe] ou 2(C²AzK) . C²AzFe :

$$[2(\text{ꞒAzK}) + \text{SO}^3\text{H}^2\text{O} = 2(\text{ꞒAzH}) + \text{SO}^3\text{K}^2\text{O}],$$
$$\text{C}^2\text{AzK} + \text{SO}^3\text{HO} = \text{C}^2\text{AzH} + \text{SO}^3\text{KO}.$$

L'acide cyanhydrique, en fixant les éléments de l'eau, se dédouble,

ɔrmé, en ammoniaque et en oxyde de carbone :

$$[\text{CAzH} + \text{H}^2\text{O} = \text{AzH}^3 + \text{CO}],$$
$$\text{C}^2\text{AzH} + 2\text{HO} = \text{AzH}^3 + 2\text{CO}.$$

:tion précédente peut être utilisée pour préparer l'oxyde de car-
cyanure jaune étant un produit commercial. Lorsqu'il s'agit
l'oxyde de carbone pur, il est nécessaire de bien laver le gaz à
: ou à la soude caustiques, toutes les fois que sa formation est
ɔnée de celle d'acide carbonique et d'acide sulfureux.
: ou l'oxygène qui peuvent se trouver mélangés à l'oxyde de
e séparent en utilisant la propriété de ce dernier d'être absor-
: une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux. La liqueur
froid abandonne sous l'influence de la chaleur le gaz oxyde de
ɔu'elle avait absorbé.
ɔussingault, Cloëz et Calvert ont tous trois constaté la produc-
'oxyde de carbone dans la réaction de l'oxygène sur l'acide
ɔue rendu alcalin, de même que dans la putréfaction des végé
l'eau.
étés chimiques. — L'oxyde de carbone est combustible au con-
ir ou de l'oxygène; il brûle avec une belle flamme bleue, carac-
. La chaleur développée pendant la tranformation d'une molé-
ɔde de carbone en acide carbonique, d'après l'équation

$$\text{CO} + \text{O} = \text{CO}^2,$$

à 66 810 calories. Les mélanges d'oxyde de carbone et d'oxy-
l'air peuvent détoner sous l'influence d'une étincelle électrique
ɔroche d'une allumette enflammée, cependant, s'ils sont suffi
dilués par un excès d'air, ils résistent à la propagation de la
ɔn comme les mélanges d'hydrogène et d'oxygène. Dans le voi-
la limite, on voit se produire des flammes bleues de formes
, qui circulent dans le milieu gazeux, sans provoquer une in-
ɔn totale et subite de toute la masse (Demondésir et Schlœsing).
: de carbone est oxydé à froid par l'acide chromique dissous
u. Avec une balle de plâtre imprégnée de ce réactif on peut
en acide carbonique tout l'oxyde de carbone d'un mélange
e fait trouve son application dans l'analyse des gaz.
température élevée, l'oxyde de carbone réduit un grand nom-
des métalliques et se comporte sous ce rapport à peu près
'hydrogène. Dans la plupart des opérations métallurgiques,
de de carbone formé par l'action du charbon incandescent
e carbonique qui intervient pour éliminer l'oxygène et mettre

le métal en liberté. Il réduit aussi certains sels, tels que les sulfates, qui sont convertis en sulfures.

M. E. von Meyer (*Journ. für prak. Chem.*, t. XIII, (2), p. 121) a observé qu'en introduisant du charbon platiné dans des mélanges d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, l'oxydation de l'oxyde de carbone se fait de préférence à celle de l'hydrogène. Ce n'est qu'après la disparition de l'oxyde de carbone que l'hydrogène commencerait à être brûlé en proportions notables. D'après le même auteur, le rapport de l'oxyde de carbone à l'hydrogène consommé ne varie pas d'une manière continue, mais par sauts brusques, et reste dans les rapports moléculaires simples; ce résultat, qui rappelle ceux des expériences de Bunsen (voyez *Combustion; partage de l'oxygène entre deux combustibles*), ne s'accorde pas avec les déterminations plus récentes de M. Horstmann.

L'oxyde de carbone n'exerce aucune action sur les teintures végétales et se comporte comme un corps neutre.

En raison même de sa composition, il jouit des propriétés des corps incomplets non saturés, et peut s'unir par addition à divers éléments ou groupements complexes.

Sous l'influence de la lumière solaire il se combine à volumes égaux avec le chlore pour donner l'oxychlorure de carbone,

$$[\text{CO} + \text{Cl}^2 = \text{COCl}^2],$$
$$\text{CO} + \text{Cl} = \text{COCl},$$

ou phosgène; avec le brome, dans les mêmes conditions, on obtient un composé analogue, [COBr^2] ou COBr (Schiel, *Ann. der Chem. und Pharm.*, supplém. II, p. 311).

Les métaux alcalins, et notamment le potassium, fixent directement l'oxyde de carbone. Liebig a observé le premier cette réaction. L'oxyde de carbone pur, exempt d'oxygène, étant dirigé sur du potassium chauffé vers 80°, on voit le métal s'étaler à la surface du verre; il se forme des excroissances cristallines qui envahissent peu à peu toute la masse, jusqu'à ce que le potassium soit converti en une substance cristalline d'un gris mat. Pendant cette transformation, l'absorption du gaz n'est pas très active; puis il arrive un moment où elle s'effectue rapidement, en même temps que la masse grise disparaît avec dégagement de chaleur et production d'une substance rouge. 100 parties de potassium donnent en moyenne 171,6 parties de ce dernier corps, ce qui correspond à la formule [COK]. Il est probable que la substance grise a une composition représentée par COK^2; la matière rouge serait un mélange de potasse et de rhodizonate de potasse (voyez plus loin *Acide rhodizonique*). (*Brodie, Journ. of Chem. Soc.*, t. XII, p. 269.)

Le sous-chlorure de platine chauffé vers 250 à 300° dans un courant 'oxyde de carbone est susceptible d'entrer en combinaison avec ce gaz, rec lequel il forme trois dérivés distincts : $PtCl^2 . CO$; $PtCl^2 . 2CO$; $PtCl^2 . 3CO$ (Schützenberger, *Bull. de la Soc. chim. de Paris*, 1870, I), p. 17).

Nous avons déjà dit que le sous-chlorure de cuivre ou chlorure cuieux absorbe l'oxyde de carbone. Le phénomène se produit soit avec s solutions chlorhydriques, soit avec des solutions ammoniacales de ce l. M. Berthelot a pu isoler une combinaison définie, cristallisée en inces feuillets nacrés, dont la composition est probablement représentée r

$$[Cu^2Cl^2 . CO + 2H^2O] \quad \text{ou} \quad Cu^2Cl . CO . 2HO.$$

L'action qu'exerce l'oxyde de carbone sur les hydrates alcalins et sur ı alcoolates alcalins est particulièrement intéressante.

M. Berthelot a constaté le premier (*Répertoire de Chimie pure*, I, p. 25) l'absorption de l'oxyde de carbone par l'hydrate de potasse, ec production de formiate :

$$[CO + KHO = CHKO^2],$$
$$2CO + KOHO = C^2HO^3 . KO.$$

Le formiate de potasse ainsi produit par synthèse directe, en partant s éléments, peut être facilement converti en formiate de baryte, sel ıi soumis à la distillation sèche donne un mélange gazeux contenant e l'oxyde de carbone, de l'hydrogène, du formène, de l'éthylène, du ropylène et de l'hydrure d'éthyle. L'expérience de M. Berthelot ouvre onc une voie pour la synthèse directe des carbures. On a :

$$\left[\begin{array}{l} 2(CHBaO^2) = CO^3Ba^2 + CO + H^2, \\ 4(CHBaO^2) = 2(CO^3Ba^2) + CO^2 + \underset{\text{Formène.}}{CH^4}. \\ \underset{\text{Formiate de baryte.}}{8(CHBaO^2)} = \underset{\text{Carbonate de baryte.}}{4(CO^3Ba^2)} + 2CO^2 + H^4 + \underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^4}. \end{array}\right]^1$$

Il résulte de divers travaux (Geuther, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CIX, p. 73; Wanklyn, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CX, p. 111; Hagemann, *Deut. Chem. Gesellsch.*, t. IV. p. 877) et notamment de ceux de M. Berthelot (*Bull. de la Soc. chim.*, 1866, (1), p. 1; 1873, (1), p. 160), que l'oxyde de carbone est absorbé par l'alcool sodé ou par l'alcoolate de baryte avec formation de deux isomères : propionate de soude ou de baryte $[C^6H^5NaO^4]$ et éthylformiate. Ce dernier sel

1. Ba = 68,5 ou 1/2 Ba.

domine beaucoup et ne peut subsister qu'en présence de l'alcool absolu; l'eau le dédouble immédiatement en alcool et en formiate :

$$\left[\begin{array}{c} \mathrm{C^2H^5NaO} + \mathrm{CO} = \mathrm{C^2H^5NaO}\,.\,\mathrm{CO}, \\ \mathrm{C^2H^5NaO}\,.\,\mathrm{CO} + \mathrm{H^2O} = \mathrm{C^2H^6O} + \mathrm{H}\,.\,\mathrm{CO}\,.\,\mathrm{NaO}. \end{array}\right]$$

C'est également par son aptitude à s'unir directement à des composés variés, qui eux-mêmes ne sont pas saturés, que l'on explique son action toxique si énergique. Les travaux de Claude Bernard ont démontré (*Comptes rendus de l'Acad.*, t. XLVII, p. 393, 1858) que l'oxyde de carbone déplace l'oxygène fixé sur les globules du sang et les rend inaptes à absorber l'oxygène. L'illustre physiologiste a même fondé sur cette propriété une méthode pouvant servir au dosage de l'oxygène dans le sang : le liquide introduit dans une éprouvette placée sur le mercure et contenant de l'oxyde de carbone échange tout l'oxygène qu'il contient contre un égal volume d'oxyde de carbone ; il suffit d'analyser le gaz restant au bout de quelques heures. Hoppe Seyler a pu isoler la combinaison que forme la matière colorante du sang (hémoglobine) avec le gaz oxycarbonique.

Nous avons déjà vu (t. I, p. 164) que l'oxyde de carbone se décompose partiellement au rouge vif ou au rouge blanc en donnant du carbone et de l'acide carbonique :

$$2\,\mathrm{CO} = \mathrm{C} + \mathrm{CO^2}.$$

Ce phénomène de dissociation est très limité et n'a pu être établi que grâce à l'artifice du tube chaud-froid (H. Sainte-Claire Deville). Les expériences de M. Deville démontrent que l'oxyde de carbone peut se transformer partiellement en acide carbonique même en présence du charbon. Si l'on introduit dans un tube de verre taré une quantité pesée de noir de fumée pur et si l'on fait passer sur ce noir de l'oxyde de carbone pur, on constate que le poids du tube augmente sensiblement par suite du dépôt de charbon qui s'y produit ; en même temps il se forme une quantité correspondante d'acide carbonique que l'on peut doser par absorption avec la potasse. Cette dissociation, très faible avec le verre que l'on ne peut chauffer au rouge vif, devient beaucoup plus sensible si l'on opère avec un tube en porcelaine porté au point de fusion de l'argent.

L'étincelle électrique produit des effets analogues à ceux de la chaleur. 220 volumes d'oxyde de carbone pur traversés dans un eudiomètre pendant 72 heures par un flux d'étincelles électriques se sont réduits à 217 volumes et renfermaient alors 3 volumes d'acide carbonique ; les 22 millièmes du gaz ont donc été transformés par l'étincelle, ce qui cor-

respond à une tension de dissociation très faible à la température élevée de l'étincelle. La décomposition peut être rendue totale en 6 fois 24 heures, si l'on a soin d'absorber l'acide carbonique par la potasse au fur et à mesure de sa production.

L'oxyde de carbone sec n'est pas altéré par une spirale de fer ou de platine rougie ; en présence de l'eau, il se change en acide carbonique, avec mise en liberté d'hydrogène, comme l'a fait voir Grove. La décharge d'induction dans l'oxyde de carbone est peu caractéristique.

Le fer, surtout le fer divisé, paraît favoriser singulièrement la décomposition partielle de l'oxyde de carbone en acide carbonique et en charbon, lorsqu'on se place dans certaines conditions. Voici les principales expériences qui conduisent à cette notion. Stammer (*Poggendorff's Ann.*, t. LXXXII, p. 136) observa le premier qu'en faisant passer, à une température inférieure à celle du ramollissement du verre, de l'oxyde de carbone sur de l'oxyde de fer, on obtient à côté du fer réduit une quantité considérable d'un charbon volumineux, uniformément imprégné de fer (quelques centièmes de la masse totale). Caron et Lowthian Bell (*Jour. of. Chem. Soc.*, juin 1869) firent des remarques analogues. D'un autre côté, M. Deville constata qu'en soumettant à un courant d'oxyde de carbone un faisceau de fils de clavecin placé dans un tube en porcelaine chauffé seulement sur une petite longueur, de sorte que le milieu se trouvait porté à 1300° environ, tandis que les extrémités atteignaient 400°, celles-ci se recouvraient seules de charbon, tandis que les parties portées au rouge se changeaient en acier.

M. Gruner (*Comptes rendus de l'Acad.*, 22 janvier 1872, p. 226) émet l'opinion que le charbon ferrugineux obtenu par la réduction de l'oxyde de fer par l'oxyde de carbone contient toujours une certaine proportion d'oxyde de fer non décomposé et que l'oxyde de carbone pur ne peut pas déposer de charbon sur le fer pur. Si cet effet se produit, il doit être attribué à la présence préalable de gaz acide carbonique dans l'oxyde de carbone ou d'oxyde de fer dans le fer. L'auteur de cet ouvrage a répété l'expérience de M. Deville en employant du gaz parfaitement exempt d'acide carbonique et du fer en fils préalablement réduits par l'hydrogène. Le dépôt de charbon s'est produit sur les parties les plus froides, tandis que le milieu du faisceau est resté métallique ; en même temps, on pouvait constater l'existence de l'acide carbonique dans le gaz issu du tube. La présence préalable d'un composé oxygéné (acide carbonique ou oxyde de fer) ne paraît donc pas indispensable.

Le fer agit sur l'oxyde de carbone comme il le fait sur l'ammoniaque. Cette influence est probablement favorisée par l'affinité du métal dans lequel se diffuse le gaz pour le carbone. Si le même phénomène ne se produit pas au rouge vif, cela tient à ce qu'à cette température le

carbone réagit énergiquement sur l'acide carbonique ; l'action inverse devient prépondérante et détruit en grande partie l'effet de l'action directe.

D'après Grove, Buff et Hofmann (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXIII, p. 129), l'oxyde de carbone réduit la vapeur d'eau sous l'influence des étincelles électriques ; on obtient de l'acide carbonique et de l'hydrogène.

Un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone passant à plusieurs reprises à travers un tube traversé par la décharge obscure (effluve) fournit 5 à 6 pour 100 de formène, d'après l'équation

$$\underset{2\text{ vol.}}{\text{CO}} + \underset{6\text{ vol.}}{\text{H}^6} = \underset{2\text{ vol.}}{\text{CH}^4} + \underset{2\text{ vol.}}{\text{H}^2\text{O}}$$

(Brodie, *Chemical News*, t. XXVII, p. 187.) Il se forme en même temps de l'acide carbonique, des traces d'acétylène, de l'hydrure d'éthyle et un corps solide auquel M. Berthelot (*Bulletin de la Soc. chim.*, t. XXVI, p. 100) assigne une composition représentée par x ($\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^3$); il est formé suivant l'équation

$$[5\,\text{CO} + \text{H}^6 = \text{CO}^2 + \text{C}^4\text{H}^6\text{O}^3].$$

L'oxyde de carbone étant soumis seul à l'action de l'effluve électrique se change partiellement en un sous-oxyde solide [C^4O^3] ou [C^8O^4]. On a

$$[5\,\text{CO} = \text{CO}^2 + \text{C}^4\text{O}^3].$$

Le sous-oxyde de carbone constitue un corps amorphe, incristallisable, très soluble dans l'eau et l'alcool absolu, insoluble dans l'éther et à réaction acide. Il précipite en brun par l'azotate d'argent, par l'acétate de plomb et par l'eau de baryte et rappelle par ses allures les acides bruns que donne le carbone oxydé par voie humide, à basse température. Chauffé vers 400° dans une atmosphère d'azote, il se décompose en un mélange à volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, comme le ferait l'acide oxalique, en même temps qu'il se forme un nouvel oxyde, C^8O^3 :

$$[3\,(\text{C}^4\text{O}^3) = 2\,\text{CO}^2 + 2\,\text{CO} + \text{C}^8\text{O}^3].$$

Ce second sous-oxyde est brun et se décompose à une température plus élevée, avec production d'un charbon encore oxygéné. Ces transformations successives sous l'influence de la chaleur rappellent celles des carbures d'hydrogène (Brodie, *Chem. News*, (3), t. XXVII, p. 107 ; Berthelot, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXVI, p. 100).

L'oxyde de carbone est un corps éminemment délétère ; c'est à sa pré-

sence que les gaz dégagés par un foyer rempli de charbons incandescents doivent leurs propriétés toxiques. Ceci résulte clairement des belles recherches de M. F. Leblanc (*Recherches sur la composition de l'air confiné; Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. V, p. 236). Dans une chambre close où l'on brûlait du charbon dans des fourneaux ouverts se trouvait un chien dont on suivait du dehors les mouvements. Au bout de 10 minutes environ, l'animal tombait épuisé et succombait après 25 minutes. A ce moment une bougie allumée n'avait encore perdu que très peu de son éclat et l'air de la chambre renfermait :

Oxygène	19,19
Azote	75,62
Acide carbonique	4,61
Oxyde de carbone	0,54
Hydrogène carboné	0,04

L'expérience directe prouve que la quantité d'acide carbonique, 4,6, contenue dans l'atmosphère asphyxiante est inférieure à celle qui est nécessaire pour provoquer la mort d'un chien; cette dernière s'élève à près de 30 pour 100. L'oxyde de carbone, au contraire, à la dose de 4 à 5 pour 100 dans l'air, fait périr instantanément les moineaux; 1/100 de ce gaz mêlé à l'air détermine la mort d'un oiseau au bout de 2 minutes.

L'asphyxie par l'oxyde de carbone est accompagnée de vertiges, de nausées et de céphalalgie; elle peut être progressive, et ses effets sont difficiles à combattre une fois qu'ils ont pris un certain développement. Cette action si énergique d'un corps gazeux neutre trouve une explication toute naturelle dans la manière dont il se comporte avec l'hémoglobine, en annulant plus ou moins complètement, selon sa dose, la faculté des globules de fixer l'oxygène.

Analyse. — On reconnaît l'oxyde de carbone par la flamme bleue qu'il développe en brûlant, pour donner de l'acide carbonique qui trouble l'eau de baryte : ce dernier caractère ne peut être mis en évidence que si l'on a préalablement absorbé l'acide carbonique initial. Les solutions de sous-chlorure de cuivre dans l'acide chlorhydrique qui l'absorbent et le dégagent de nouveau à chaud, celles d'acide chromique qui le convertissent à froid en acide carbonique, peuvent également servir comme réactifs et rendent surtout des services lorsque l'oxyde de carbone est mélangé à un grand excès d'autres gaz annulant sa combustibilité. L'oxyde de carbone colore en noir un papier imbibé d'une solution de chlorure palladeux, $PdCl^2$.

La composition de l'oxyde de carbone se déduit d'une analyse eudiométrique. Mélangé à de l'oxygène et soumis à l'étincelle, il détone; on

trouve que 1 volume d'oxyde de carbone fixe 1/2 volume d'oxygène, en donnant 1 volume d'acide cabonique.

On sait d'autre part que l'acide carbonique contient son propre volume d'oxygène. Pour la même quantité de carbone, l'oxyde renferme donc moitié moins d'oxygène que l'acide, et se représente par $\text{C}\Theta = 2$ volumes, puisque $\text{C}\Theta^2 = 2$ volumes.

Usages. — On a cherché à utiliser l'oxyde de carbone comme moyen de conservation des substances alimentaires. Ses applications les plus importantes se rencontrent dans le chauffage, fours Siemens, etc.

Acide carbonique, $[\text{C}\Theta^2] = 44$ ou $\text{CO}^2 = 22$.

Van Helmont apprit le premier à distinguer comme un principe spécial le *gaz silvestre* produit par l'action des acides sur les carbonates, par la fermentation et par la combustion du charbon. L'acide carbonique reçut encore différents noms, tels que *air fixe, acide crayeux, acide aérien,* rappelant son origine ou la propriété de se fixer sur les alcalis. Sa composition fut établie par Lavoisier, qui lui assigna sa place dans la nomenclature des composés. A la température et à la pression ordinaires, l'acide carbonique est un gaz incolore, d'une odeur et d'une saveur acidule très prononcées ; sa densité est égale à 1,529 à 0° et sous une pression de 760 millimètres, un litre d'acide carbonique pesant dans ces conditions 1gr,977. Comme il ne vérifie que très approximativement la loi de Mariotte et celle de Gay-Lussac relative à la dilatation par la chaleur, il en résulte que la densité expérimentale donnée plus haut diffère sensiblement de la densité calculée 1,522. L'acide carbonique n'obéit à la loi de Mariotte qu'à partir de 1/3 d'atmosphère et au-dessous, à la température ordinaire. Pour des pressions plus fortes le volume résultant est toujours plus petit que le volume calculé, et cette différence va en s'accentuant à mesure que la force élastique augmente. Le coefficient de dilatation entre 0 et 100° est égal à 0,00369. En tenant compte de ces divergences et en mesurant la densité du gaz à une pression de 224 millimètres de mercure, c'est-à-dire à 1/3 d'atmosphère environ, puis en ramenant par le calcul d'après la loi de Mariotte et d'après le coefficient de dilatation 0,00369, on trouve 1,521 pour la densité du gaz. Pour certains développements sur les anomalies concernant la compressibilité et la dilatation de l'acide carbonique sous diverses pressions, nous renvoyons le lecteur au tome I, pages 27, 28 et 30. Elles dépendent du voisinage du point de liquéfaction qui exerce son influence perturbatrice.

Le gaz acide carbonique peut être assez facilement liquéfié par compression et par refroidissement (voyez tome I, pages 27 à 40, les forces

élastiques de l'acide carbonique liquide à diverses températures, ainsi que les procédés généraux de liquéfaction des gaz). Le produit liquide est incolore, transparent et mobile, mauvais conducteur de l'électricité, moins réfringent que l'eau, d'une densité à 0° égale à 0,830 (Thilorier), 0,93 (Mitchell); il se dilate fortement par la chaleur; de — 20° à + 30° l'augmentation du volume équivaut environ à la moitié du volume initial.

L'évaporation rapide de l'acide carbonique liquide provoque un abaissement de température suffisant pour amener la congélation d'une partie du produit. Si l'on renverse de haut en bas la tubulure d'un récipient contenant du gaz condensé, le jet de gaz mélangé de gouttelettes liquides, qui sort au moment où on ouvre le robinet, se remplit de flocons neigeux blancs. On peut recueillir cette neige d'acide carbonique solide en dirigeant le jet dans une boîte en laiton, à parois minces et formée de deux pièces qui s'emboîtent; l'acide carbonique arrive par un tube (fig. 127) presque tangent aux parois latérales du cylindre; la partie solide est retenue dans le tambour, tandis que le gaz s'échappe par les tubulures en traversant une plaque métallique percée de trous. La neige carbonique est très légère, se laisse pelotonner et comprimer: son évaporation est beaucoup plus lente que celle de l'acide liquide : 20 grammes de produit comprimé exigent plus de trois heures pour disparaître entièrement dans de l'air à 25°. Ce résultat s'explique naturellement par la basse température du produit et par son faible pouvoir conducteur.

Fig. 127. — Boîte pour la préparation de l'acide carbonique solide.

Un fragment d'acide carbonique solide peut être placé impunément sur la main sans congeler les parties sous-jacentes; il se développe, en effet, un véritable phénomène de caléfaction empêchant le contact immédiat avec la peau; mais si l'on comprime la substance solide entre les doigts, on éprouve une sensation douloureuse comparable à celle que provoque un fer rouge; les tissus sont désorganisés par congélation aussi énergiquement que par brûlure. D'après Regnault et Pouillet, l'acide carbonique solide produit, en s'évaporant librement à l'air, un abaissement de température de — 78 à — 79°. Selon Mitchell, l'évaporation dans

de l'air à + 30° abaisse la température à — 89° et dans le vide à — 97°.

Faraday a mesuré les forces élastiques de la vapeur d'acide carbonique solide à diverses températures. Le tableau suivant donne les résultats de ses expériences :

Température.	Pression en atmosphères.	Température.	Pression en atmosphères.
— 57°.	5,33	— 70°,5.	2,28
— 59°,4.	4,6	— 77°,2.	1,56
— 63°,[illegible].	3,6	— 99°,4.	1,14

En adoptant pour point d'ébullition la température correspondant à une tension de vapeur de 1 atmosphère, ce point est situé au-dessous et dans le voisinage de — 99°.

Le point de fusion de l'acide carbonique solide est égal à — 65° (Mitchell), à — 57° (Faraday) avec une tension de vapeur de 5,3 d'atmosphère. On augmente notablement les effets frigorifiques dus à l'évaporation de l'acide carbonique solide en mélangant ce produit avec de l'éther et en activant la formation des vapeurs au moyen d'une pompe à air.

Nous avons vu (t. I, p. 36) qu'en congelant directement par refroidissement l'acide liquide on obtient une masse transparente, semblable à la glace et à texture cubique. Le froid produit par l'évaporation rapide de l'ammoniaque liquide suffit pour atteindre ce résultat; on peut aussi entourer le tube dans lequel se trouve l'acide liquide d'un mélange réfrigérant formé d'acide solide et d'éther.

C. Gore (*Proceedings of the Royal Society*, t. XI, p. 85) a étudié quelques réactions de l'acide carbonique liquide que nous signalerons tout de suite pour n'avoir plus à y revenir. En général, il est dépourvu d'activité chimique et n'est réduit que par les métaux alcalins[1].

Il dissout facilement le camphre, plus difficilement l'iode, la matière colorante brune de la gutta-percha ; le caoutchouc plongé dans le liquide ne semble éprouver aucun changement, mais, dès qu'on le retire, il se gonfle considérablement (8 à 10 fois son volume), puis revient à ses dimensions primitives en restant blanc. Les sels oxygénés ne s'y dissolvent pas, et la couleur bleue du tournesol n'est pas modifiée. Les propriétés dissolvantes de l'acide carbonique liquide sont dirigées dans le même sens que celles de l'éther, avec lequel il est miscible; outre les corps déjà cités, nous pouvons mentionner la naphtaline, les résines, l'acide borique, les iodures de soufre et de phosphore, le perchlorure de phosphore, les bromures d'arsenic et d'antimoine. Le potassium et le

1. M. Cailletet, qui liquéfie très facilement l'acide carbonique au moyen de son appareil (t. I, p. 31), constate au contraire l'inactivité du sodium.

sodium mis en contact avec lui augmentent de volume et se couvrent d'alcali (?).

Le soufre, le sélénium, le sulfure de phosphore, le phosphate de soude, le chlorure de calcium, le silicium, la silice, l'aluminium, les fluosilicates, l'acide arsénique, le cyanure de mercure, les acides oxalique, tartrique, succinique, gallique et la paraffine sont insolubles.

Des étincelles d'une bobine de Ruhmkorff qui traversent 7 millimètres d'air sont presque arrêtées par $0^{mm},36$ d'acide carbonique liquide. L'étincelle d'induction, lorsqu'elle traverse l'acide carbonique liquide, donne une lumière blanche et ne produit pas de décomposition.

Il transforme le carbonate neutre de potasse en bicarbonate, mais reste sans action sur le carbonate de chaux, même à 130 atmosphères. Simler (*Poggendorff's Annalen*, t. CV, p. 460) suppose que le liquide très explosible, découvert par Brewster dans certains minéraux cristallisés, est de l'acide carbonique. Son opinion est fondée sur l'identité du coefficient de dilatation, sur l'insolubilité du liquide dans l'eau et sur la forte pression qu'il développe contre les parois des cavités.

État naturel et préparation. — L'acide carbonique est un produit naturel très répandu; il se rencontre tant à l'état de liberté que sous la forme de combinaisons avec diverses bases (carbonates).

L'acide libre et gazeux entre d'une manière constante dans la composition de l'air atmosphérique, qui en contient en moyenne, dans les conditions ordinaires, 4 à 5 dix-millièmes. Aux résultats déjà mentionnés et obtenus par Th. de Saussure et par M. Boussingault (t. I, p. 465) nous ajouterons les données suivantes :

Il résulte d'une série étendue de dosages d'acide carbonique dans l'air, exécutés par Mène (*Répert. de Chim. appliquée*, t. IV, p. 473, et t. V, p. 332), qu'en décembre et janvier la proportion reste constante; elle augmente en février, mars, avril et mai, diminue de juin à août, augmente de septembre à novembre, en atteignant un maximum en octobre. Pendant la nuit elle est plus forte que le jour; elle est également plus marquée après une pluie qu'avant; ce dernier résultat est en désaccord avec ceux de M. Boussingault.

Roscoe et Arthur Mac Dougall ont trouvé qu'à Manchester la dose d'acide carbonique dans l'air, ne diffère pas sensiblement de celle de l'air dans les campagnes environnantes : $\frac{3,85}{10000}$ à la campagne et $\frac{3,90}{10000}$ à Manchester, en moyenne; le maximum $\frac{5,6}{10000}$ a été observé par un fort brouillard, le minimum s'élevait à $\frac{2,8}{10000}$.

M. Truchot est arrivé à Clermont-Ferrand à des conclusions analogues

à celles de MM. Mène, Roscoe et Boussingault. Il reconnaît en outre que dans le voisinage des plantes à feuilles vertes la quantité d'acide carbonique varie notablement; suivant que celles-ci sont insolées, à l'ombre ou dans l'obscurité, les nombres trouvés sont dans ces trois cas $\frac{3,54}{10000}$, $\frac{4,15}{10000}$, $\frac{6,49}{10000}$. La proportion diminue avec l'altitude; on a obtenu :

A Clermont-Ferrand (395 mètres d'altitude).	$\frac{3,13}{10000}$	d'acide carbonique.
Au sommet du Puy de Dôme (1446 mètres d'altitude) .	$\frac{2,03}{10000}$	—
Au sommet du Pic de Sancy (1884 mètres d'altitude). .	$\frac{1,72}{10000}$	—

Les analyses de Thorpe (*Chem. News*, t. XII, p. 297), faites avec l'air puisé à la surface de la mer d'Irlande et de l'Atlantique, semblent établir que dans nos latitudes l'influence absorbante de la mer n'est pas aussi grande que cela semblait résulter des anciennes expériences de Vogel : la moyenne de 26 observations sur la mer d'Irlande est de $\frac{3,08}{10000}$ et celle de 78 observations sur l'océan Atlantique est de $\frac{3}{10000}$. Les variations sont moins sensibles que sur terre ; la proportion reste assez constante pour les différentes localités, les époques de l'année et pendant une journée de 24 heures : $\frac{3,011}{10000}$ le jour, $\frac{2,995}{10000}$ la nuit. Krüger n'a pas trouvé d'acide carbonique dans l'air au-dessus de la mer Baltique. Selon Emmet et Dalton, l'air de la mer Méditerranée en contient ; enfin Lewy a constaté qu'à la surface de l'océan Atlantique il y avait plus de gaz carbonique le jour que la nuit et plus que dans l'air du continent. Il existe donc, comme on le voit, quelques contradictions dans les données des auteurs qui ont étudié cette question.

L'origine de l'acide carbonique aérien est complexe ; parmi les causes productrices on peut citer les combustions actives et lentes des matières carbonées, la respiration, les putréfactions et fermentations, les émanations du sol. L'air que l'on puise à une certaine profondeur au-dessous de la surface du sol est très riche en acide carbonique, lorsque celui-ci contient des matières organiques. Ainsi, dans les cimetières, à 40 centimètres de profondeur on trouve 4 à 5 pour 100 de ce gaz ; cette proportion atteint 10 à 12 pour 80 à 100 centimètres ; il est à remarquer que la dose d'oxygène est complémentaire de celle de l'acide carbonique et que pour chaque volume d'acide carbonique qui apparaît, il manque

1 volume d'oxygène. Ce fait établit nettement que la présence de l'acide carbonique doit être attribuée à des combustions lentes et non à des émanations souterraines.

Des résultats tout à fait semblables ont été constatés par MM. Boussingault et Lewy (*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XXXVII, p. 5) dans leurs recherches étendues sur la composition de l'air confiné dans la terre végétale. L'importance pratique de ce sujet nous conduit à donner les conclusions du mémoire cité. Les prises d'air ont été faites à une profondeur moyenne de 35 centimètres. Dans le plus grand nombre des expériences le volume du gaz carbonique développé représente, à peu de chose près, le volume du gaz oxygène qui a disparu : la somme des deux gaz dans 100 volumes d'air puisé dans le sol a varié de 19,76 à 21,2 : le plus souvent on a trouvé 20,5.

Le tableau suivant résume les analyses :

Nature des terrains.	Acide carbonique en volume dans 100 volumes d'air confiné à 35 centimètres de profondeur
Terre récemment fumée	2,21
—	9,74
Champ de carottes	0,98
Vigne	0,98
Forêt	0,86
Asperges anciennement fumées	0,79
— récemment fumées	1,54
Sol riche en humus	3,64
Champ de betteraves	0,87
— de luzerne	0,80
— de topinambours	0,66
Prairie	1,79

L'oxydation lente des matières organiques dans l'intérieur du sol, jusqu'à une assez grande profondeur, est donc évidemment une source abondante d'acide carbonique.

Les émanations souterraines en sont une autre plus localisée. L'acide carbonique ne fait jamais défaut dans les gaz qui s'échappent des terrains volcaniques en activité plus ou moins marquée. Voici quelques analyses choisies parmi celles qu'a publiées M. Fouqué (*Santorin et ses éruptions*) :

Acide carbonique	79,27	61,29	95,37	50,41	17,28
Oxygène	2,21	0,50	0,49	0,20	14,12
Azote	18,50	37,99	4,14	30,32	66,47
Acide sulfhydrique	»	»	traces	traces	1,64
Gaz des marais	0,25	0,11	»	2,95 }	0,49
Hydrogène	»	0,11	»	16,12 }	

Voyez aussi (t. I, p. 339 et 340) les analyses des gaz des fumerole d'Islande, qui contiennent de 50 à 90 pour 100 d'acide carbonique.

Dans certaines grottes ou cavités naturelles, l'acide carbonique s'é-

chappe du sol par des fissures communiquant avec les couches profondes, en proportions suffisantes pour rendre irrespirable l'atmosphère de ces lieux, au moins jusqu'à un certain niveau. Telles sont la grotte du Chien, près de Naples, et celle du même nom à Royat, près Clermont-Ferrand. L'air inférieur de celle-ci contient :

Acide carbonique	25,5
Oxygène	19,0
Azote	55,5

(Finot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (5), t. IX, p. 135).

La respiration animale, envisagée comme source d'acide carbonique dans l'air, n'exerce une influence marquée que si l'atmosphère ne se renouvelle pas facilement. Nous avons cependant vu (t. I, p. 465) que MM. Boussingault et Lewy ont constaté une très légère différence en faveur de l'air parisien comparé à celui de la campagne, le rapport étant $\frac{100}{94}$. Les résultats suivants, empruntés au Mémoire de M. F. Leblanc (*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. V, p. 248), montrent que dans des salles fermées, plus ou moins ventilées, dans lesquelles respirent plusieurs personnes, la dose d'acide carbonique arrive à dépasser notablement celle de l'air libre.

Lieux où l'air a été recueilli.		Acide carbonique pour 1000 volumes.
Serre de Buffon, au Jardin des Plantes	soir	0,0
	matin	0,1
Amphithéâtre de chimie à la Sorbonne	avant la leçon	6,5
	après —	10,3
Salle de femmes à la Pitié		2,8
Dortoir mansardé à la Salpêtrière		8,0
Ecurie à l'École militaire, ventilée		2,4
Air rendu asphyxiable par la combustion du charbon		46,1

Les combustions respiratoires, qui engendrent des proportions notables d'acide carbonique, se produisent non seulement dans l'organisme animal, mais encore dans les cellules des végétaux. La quantité d'acide carbonique émise par les feuilles dans l'obscurité augmente avec l'élévation de température; elle est comparable à celle que fournissent les animaux à sang froid. Dans l'obscurité, les feuilles absorbent un volume d'oxygène plus grand que celui de l'acide carbonique formé, et celui-ci continue à se dégager lorsqu'on les porte dans une atmosphère exempte d'oxygène (P.-P. Dehérain et H. Moissan, *Comptes rendus de l'Académie*, t. LXXVIII, p. 1112).

La majeure partie des eaux naturelles, eaux de mer, de pluie, de fleuves, de rivières, de sources, contiennent de l'acide carbonique dont

une portion est libre, dissoute, et dont l'autre est faiblement combinée sous forme de bicarbonates alcalins et alcalino-terreux. La solubilité relativement assez forte du gaz carbonique dans l'eau explique sa présence constante à l'état de liberté ; il est emprunté à l'atmosphère et aux terrains à travers lesquels l'eau a dû filtrer avant de se réunir en masses assez notables. Pour les eaux qui circulent librement à la surface du sol, la proportion d'acide carbonique est relativement faible, comme le montre le tableau suivant :

Nature de l'eau.	Acide carbonique libre en centimètres cubes pour 1 litre d'eau
Eau du Rhin à Strasbourg	7,6
— du Rhône à Genève	8,4
— de la Loire à Orléans	1,8
— de la Garonne à Toulouse	17,0
— de la Seine à Paris	16,2
— de la Tamise à Londres	27,2
— — à Greenwich	71,6
— de mer prise à la surface	2,0 à 40

Dans les eaux de source, la quantité d'acide carbonique libre peut atteindre et dépasser le point de saturation à la pression normale de 1 atmosphère d'acide carbonique. Ces eaux sont, dans ce cas, acidules et même mousseuses, et de plus incrustantes lorsqu'elles renferment beaucoup de carbonate de chaux dissous à la faveur de l'acide carbonique.

Les carbonates naturels sont très répandus et constituent souvent des roches puissantes, des couches géologiques d'une étendue considérable en superficie et en profondeur. Le carbonate de chaux est surtout remarquable par son abondance; viennent ensuite les carbonates doubles de chaux et de magnésie (dolomie), les carbonates de baryte, de strontiane, de protoxyde de fer, de manganèse, de cuivre, etc.

Préparation. — Dans les laboratoires on a toujours recours aux carbonates pour préparer le gaz acide carbonique pur. La combustion du carbone dans l'oxygène ne le fournit que mélangé à un excès de ce dernier ou à de l'oxyde de carbone. On emploie de préférence le marbre ou carbonate de chaux cristallin et compact, que l'on attaque par l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau environ. Le chlorure de calcium formé d'après l'équation

$$[\mathrm{C}\theta^2\mathrm{Ca} + 2\mathrm{ClH} = \mathrm{CaCl}^2 + \mathrm{H}^2\theta + \mathrm{C}\theta^2],$$
$$\mathrm{CO}^2\mathrm{CaO} + \mathrm{ClH} = \mathrm{CaCl} + \mathrm{HO} + \mathrm{CO}^2,$$

étant très soluble dans l'eau, les fragments de marbre restent toujours en contact direct avec l'acide, et l'effervescence continue tant que celui-ci n'est pas épuisé. Lorsqu'il se forme un précipité dans cette expérience,

il est dû à des impuretés contenues dans le marbre. Avec l'acide sulfurique il n'en serait plus ainsi, et le sulfate de chaux, très peu soluble, se déposant en croûtes à la surface du marbre, empêcherait l'action chimique de continuer; dans ce cas, il est convenable d'employer de la craie en poudre et de remuer avec un agitateur.

Les appareils qui servent à la préparation sur une petite échelle du gaz carbonique sont absolument les mêmes que ceux décrits pour l'obtention de l'hydrogène (t. I, p. 343 et 345, fig. 174 et 175).

Dans la préparation industrielle, on fait intervenir, suivant les cas, différents procédés.

L'acide carbonique est produit par l'action de l'acide sulfurique étendu sur la craie ou sur la magnésie carbonatée, dans des cylindres clos en fonte doublés en plomb et munis d'un agitateur à palettes, mis en mouvement par une manivelle externe et dont l'axe passe par une boîte à étoupes. Un réservoir disposé au-dessus du vase producteur contient de l'acide sulfurique et sert à l'alimentation. Le gaz sortant par un tube abducteur passe dans un appareil laveur et se rend enfin dans le gazomètre ou dans les appareils d'emploi. La figure 128 représente un système producteur servant dans la fabrication de l'eau de Seltz.

A, vase cylindrique en cuivre, garni intérieurement de plomb, contenant de la craie en poudre délayée dans de l'eau et un agitateur à ailettes *d*, E, D; *a*, orifice fermé par un obturateur et une vis de pression pour l'introduction de la craie; *c*, autre orifice également occlus pour l'écoulement de la bouillie de sulfate de chaux; G, tube de sortie du gaz; B, réservoir à acide sulfurique, en métal garni de plomb; K, tube pour équilibrer la pression entre les deux vases A et B; *g*, *h*, F, tige terminée par un cône, mise en mouvement vertical par un pas de vis et servant à régler le débit de l'acide sulfurique; *e*, obturateur vissé du vase B; *f*, orifice fermé pour l'introduction de l'acide sulfurique dans le vase B.

La figure 129 montre une disposition de laveur peu encombrant et dont le fonctionnement se comprend sans difficulté. Le vase cylindrique A est partagé par la cloison *c* en deux compartiments qui communiquent entre eux par le tube *d*. Le gaz amené par le tube *a* barbote dans l'eau qui affleure jusqu'au bouchon de jauge *j*, se rend dans l'espace vide supérieur du premier compartiment, d'où il s'échappe par le tube *d* pour se laver encore une fois dans l'eau du second compartiment; il passe enfin dans le laveur indicateur en cristal L et de là dans un gazomètre qui n'est pas représenté dans la figure.

On utilise encore dans l'industrie l'acide carbonique dégagé des calcaires par l'action de la chaleur aidée de celle d'un courant de vapeur d'eau.

nploi des carbonates de chaux naturels dans la fabrication de carbonique a été proposé par divers auteurs, tels que M. Jacque-850), Meschelynck et J.-F. Lionnet (*Répertoire de chimie appli-*. II, p. 247). Ces derniers font arriver de la vapeur d'eau sur du

28. — Producteur de gaz carbonique.

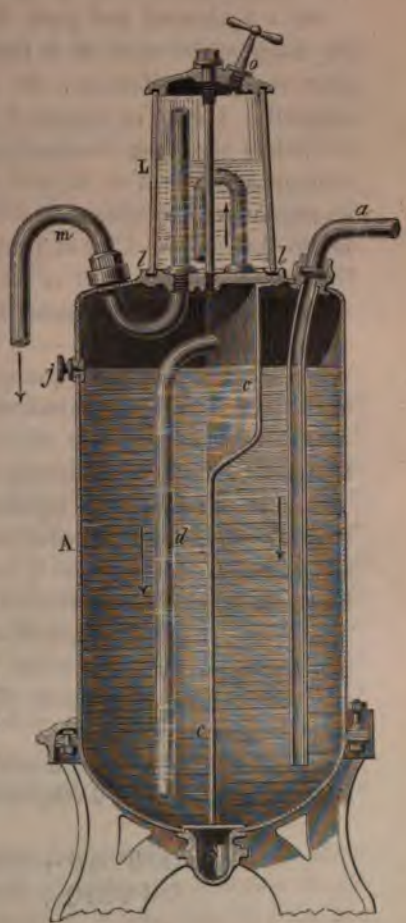


Fig. 129. — Laveur du gaz carbonique.

te de chaux placé dans des cornues chauffées au rouge sombre. procédé employé à la fabrique de soude de la Kama, près de Tchisto-ssie), le gaz carbonique est produit par un four à chaux chauffé au fonctionnant d'une manière intermittente. Il sort par un conduit re terminé par une tubulure en fonte, se refroidit en passant à

travers un tuyau en tôle et des tubes horizontaux refroidis avec de l'eau; de là il arrive, après avoir traversé un laveur, dans une dissolution de carbonate de soude qui l'absorbe. Le bicarbonate saturé dégage l'acide sous l'influence de la chaleur : 900 kilogrammes de pierre à chaux donnent 12000 mètres cubes de gaz, 400 kilogrammes de chaux et 172 kilogrammes d'acide carbonique pur.

On a également tiré parti de l'acide carbonique de la combustion du charbon, de celui de la fermentation des liquides sucrés, et enfin, plus exceptionnellement, de l'acide carbonique des eaux gazeuses naturelles. Lorsqu'on dispose d'une source d'acide carbonique mélangé à d'autres gaz, assez abondante pour se prêter à une exploitation, il est toujours possible d'en extraire économiquement l'acide carbonique pur en combinant préalablement celui-ci avec du carbonate de soude en solution concentrée. L'air et l'oxyde de carbone ne se fixent pas dans la liqueur et, lorsque celle ci est saturée, il suffit de la chauffer pour en dégager un produit pur (procédé Ozouf).

Propriétés chimiques. — L'acide carbonique est un acide faible; sa réaction sur le tournesol, quoique marquée, n'est pas comparable à celle des acides sulfurique, chlorhydrique, azotique; la teinte ne passe sous son influence qu'au rouge vineux et redevient bleue par l'ébullition de la liqueur ou par la dessiccation du papier.

L'acide carbonique est rapidement et complètement absorbé par les solutions alcalines caustiques et par les hydrates alcalino-terreux. Les bases fortes anhydres, telles que la chaux CaO, la baryte BaO, la magnésie MgO, ne s'unissent pas avec ce gaz. Il en est de même des hydrates de chaux, de baryte, de potasse et de soude séchés à 120°, à moins que l'on n'emploie un gaz humide. La carbonatation est d'autant plus lente que l'oxyde est moins soluble (J. Kolb, *Comptes rendus de l'Académie*, t. LXIV, p. 861).

L'acide carbonique sec donne dans une solution alcoolique d'éthylate de soude un précipité d'éthylcarbonate de soude :

$$[\mathrm{C^2H^5NaO} + \mathrm{CO^2} = \mathrm{CO}(\mathrm{C^2H^5O})(\mathrm{NaO})],$$
$$\mathrm{C^4H^5ONaO} + \mathrm{C^2O^4} = \mathrm{C^2O^4}(\mathrm{C^4H^5O})(\mathrm{NaO}). \quad \text{(Beilstein.)}$$

D'après Mohr (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXXV, p. 286), l'acétate de baryte, l'acétate de zinc, celui de plomb, le chromate neutre de potasse, le borax, le phosphate de soude ordinaire, le phosphate double de soude et d'ammoniaque, le sel de Seignette, sont partiellement décomposés par l'acide carbonique dissous.

Il ne forme pas d'hydrate défini avec l'eau, et l'existence d'un acide carbonique normal $[\mathrm{CO}(\mathrm{OH})^2]$ correspondant aux carbonates est tout à fait

hypothétique. Les solubilités de l'acide carbonique dans l'eau et dans l'alcool obéissent aux lois générales de la solution des gaz. Le coefficient pour l'eau est donné très approximativement par la formule

$$c = 1,7967 - 0,07761\,t + 0,0016424\,t^2$$

et pour l'alcool par l'équation

$$c = 4,32955 - 0,09395\,t + 0,00124\,t^2. \quad \text{(Bunsen.)}$$

TABLE DES COEFFICIENTS D'ABSORPTION DE L'ACIDE CARBONIQUE PAR L'EAU ET L'ALCOOL A DIVERSES TEMPÉRATURES.

Températures.	Eau.	Alcool.	Températures.	Eau.	Alcool.
0°.	1,7967	4,3295	12°.	1,1018	3,3807
2°.	1,6481	4,1466	14°.	1,0321	3,2573
4°.	1,5126	3,9736	16°.	0,9753	3,1438
6°.	1,3901	3,8105	18°	0,9318	3,0402
8°.	1,2809	3,6573	20°.	0,9014	2,9465
10°.	1,1847	3,5140			

Setschenoff (*Bulletin de la Soc. chim.*, t. XXIV, p. 453) a étudié les lois d'absorption de l'acide carbonique par les solutions salines ; il divise celles-ci en deux types : les unes contiennent des sels indifférents, tels que le chlorure de sodium ; les autres renferment des sels susceptibles de se combiner chimiquement à l'acide carbonique, comme le carbonate de soude. Dans les solutions du premier type, le coefficient d'absorption diminue à mesure que la concentration augmente et suit la loi de Dalton. Dans les solutions du second type, le coefficient augmente avec la concentration et l'absorption s'écarte de la loi de Dalton en ce sens qu'elle croît plus lentement que la pression. La courbe qui représente l'absorption dans toute solution saline du second type est une résultante de deux courbes, dont l'une correspond à la marche de l'absorption chimique et l'autre à la dissolution physique d'après la loi de Dalton.

M. Fernet a constaté que l'absorption de l'acide carbonique par le phosphate de soude est indépendante de la pression ; 1 molécule de sel fixe 2 molécules d'acide, quantité à laquelle il faut ajouter celle qui se dissout physiquement dans l'eau de la liqueur phosphatique, avec un coefficient un peu plus faible que dans l'eau pure.

L. Meyer et Heidenhain trouvent, au contraire, que pour une même température et une même concentration de la liqueur la quantité d'acide carbonique absorbée par un volume h de la solution de phosphate, sous une pression P, est une fonction linéaire de la pression. On a

$$A = (K + aP)h.$$

A est le coefficient d'absorption, K le volume d'acide carbonique mesuré sous l'unité de pression ; ces deux quantités varient avec la température et la concentration de la liqueur (*Ann. der Chem. und Pharm.*, supplément II, p. 157). Avec les solutions qui renferment moins de 0,4 pour 100 de phosphate de soude ($PhO^4Na^2H + Aq$), la quantité d'acide carbonique absorbée à la température moyenne, indépendamment de la pression, est celle qui serait nécessaire pour former du bicarbonate de soude avec la moitié de la soude du phosphate, comme l'a indiqué Fernet. Lorsque la cencentration croît, le coefficient croît aussi, mais plus lentement que la teneur en phosphate. Ainsi à 12° une liqueur contenant 9 pour 100 de sel cristallisé n'absorbe plus que 1/3 de la quantité d'acide carbonique nécessaire pour former du bicarbonate; à 33° et avec 17 pour 100 de sel, elle n'en prend plus que le cinquième.

D'après Mlle Lermontoff (*Bulletin de la Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 151), le coefficient d'absorption de l'acide carbonique par les globules du sang est plus élevé que celui de l'eau. L'absorption dépend beaucoup plus de la température et de la pression que dans le sérum, et leur influence se fait sentir en sens contraire.

M. Deville a démontré directement la décomposition partielle de l'acide carbonique, sous l'influence de la chaleur, en un mélange d'oxygène et d'oxyde de carbone. On prend un tube de porcelaine et l'on y fait entrer un autre tube de porcelaine plus étroit et rempli de fragments de porcelaine. Cet appareil, entouré d'un tube de fer luté avec de l'argile, est porté à une température d'environ 1300°. Il est traversé par un courant d'acide carbonique pur. Les gaz se rendent dans une petite cuve pneumatique remplie d'une solution concentrée de potasse, et sont recueillis dans de longs tubes en verre, fermés par un bout et remplis de la même solution. L'acide carbonique s'échappe avec une vitesse de 7lit,8 à l'heure ; on obtient ainsi 20 à 30 centimètres cubes de gaz non absorbable, renfermant

Oxygène	30,0
Oxyde de carbone	62,3
Azote	7,7

Si le tube est froid, on obtient dans le même temps un mélange d'oxygène et d'azote mesurant 1,4 au plus (voyez t. I, p. 166).

MM. Hofmann et Buff (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXIII, p. 123) ont observé, comme M. Deville, que les étincelles d'induction traversant le gaz acide carbonique produisent dès l'abord une décomposition assez rapide, qui se ralentit ensuite ; puis à un certain moment le mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène détone, en reproduisant le volume primitif d'acide carbonique ; la décharge est peu lumineuse. M. Berthelot

(*Bulletin de la Soc. chim.*, t. XIII, p. 100) a constaté des faits analogues, mais sans détonation, ce que l'on peut attribuer à la force plus grande de ses étincelles. Dans ses expériences, la décomposition par les étincelles d'induction est d'abord rapide, puis atteint une limite maximum, à partir de laquelle elle rétrograde pour augmenter de nouveau, et ainsi de suite, sans tendre vers aucune limite fixe.

Les termes extrêmes entre lesquels oscille la décomposition varient avec la longueur et l'intensité des étincelles.

Durée	Quantité de gaz décomposée.	Durée.	Quantité de gaz décomposée.
	centim. c		centim. c.
5 minutes	13,0	84 minutes	7,0
12 —	10,0	110 —	6,0
14 —	9,5	128 —	6,0
24 —	7,5	143 —	5,0
39 —	5,5	153 —	7,0
54 —	10,0	163 —	10,00
69 —	12,5		

D'après les expériences de M A. Thénard (*Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1280), un courant lent d'acide carbonique passant à travers un tube à effluve donne lieu à une décomposition qui équivaut à 4 à 8 pour 100 du gaz. En absorbant l'acide carbonique par la potasse, on trouve un mélange de 1 volume d'oxyde de carbone et de 1/2 volume d'oxygène faiblement ozonisé. En 30 heures on a obtenu 265 centimètres cubes de ce mélange.

L'acide carbonique subit, sous la double influence de la lumière du soleil et des cellules vertes des feuilles, une décomposition remarquable. Dans ces conditions, on voit apparaître à l'état de liberté la presque totalité de l'oxygène combiné. En d'autres termes, 1 volume d'acide carbonique émet en se décomposant 1 volume ou à peu près 1 volume d'oxygène. On doit admettre, d'après cela, que le carbone à l'état naissant s'unit aux éléments de l'eau et engendre des hydrates de carbone, qui servent à la nutrition de la plante.

M. Cailletet (*Ann. de Chim. et de Phys.*, (4), t. XIV, p. 325), qui a étudié l'influence des divers rayons colorés sur le phénomène, en évitant par un dispositif convenable l'élévation de température, est arrivé aux conclusions suivantes :

1° Les feuilles détachées agissent sur le mélange gazeux comme si elles étaient adhérentes ; 2° des feuilles d'une même plante, à surfaces égales, décomposent sensiblement les mêmes volumes d'acide carbonique, lorsqu'elles sont en présence de mélanges gazeux identiques et exposées à la même source lumineuse ; 3° les parties entièrement blanches des feuilles sont sans action ; 4° l'action décomposante s'arrête au-dessus

de 25° [1]; 5° les divers rayons colorés sont plus ou moins actifs; les rayons calorifiques et les rayons chimiques n'exercent pas d'influence.

Ce sont les couleurs chimiquement les plus actives qui favorisent le moins la décomposition de l'acide carbonique. Sous l'influence de la lumière verte il n'y a pas de dédoublement. Le tableau suivant résume les expériences de M. Cailletet :

COULEURS	ACIDE CARBONIQUE INITIAL			REMARQUES
	18 P. 100	21 P. 100	30 P. 100	
	Ac. carb. restant.	Ac. carb. restant.	Ac. carb. restant.	
Iode dans le sulfure de carbone. . .	18	21	30	Le papier photographique ne noircit pas.
Verre vert. . . .	20	30	37	Le chlorure d'argent se colore lentement.
— violet . . .	18	19	28	Le papier photographique noircit rarement.
— bleu. . . .	17	16,5	28	Idem.
— rouge. . .	7	5,50	23	Pas de coloration du papier photographique et du chlorure d'argent.
— jaune . . .	5	10	18	Le papier photographique ne noircit pas.
— dépoli. . .	0	0	2	Coloration rapide du papier.

W. Pfeffer (*Poggendorff's Ann.*, t. CXLVIII, p. 86) est d'avis que la force de décomposition exercée sur l'acide carbonique en présence des feuilles, par les différentes radiations du spectre, correspond en général à l'intensité lumineuse qu'elles possèdent dans le spectre. En représentant par 100 la quantité d'acide carbonique décomposée par la couleur jaune, on a pour les autres :

Couleur.	Quantité d'acide carbonique décomposée.
Rouge.	25,4
Orangé	63,0
Jaune.	100,0
Vert	37,2
Bleu	22,1
Indigo.	13,5
Violet.	7,1

D'après M. Boussingault, l'oxygène dégagé par les plantes enfermées

1. Cette limite est certainement trop basse. Dans des expériences faites sur des plantes aquatiques immergées, l'auteur de ce livre a constaté que la faculté décomposante ne disparaît brusquement que vers 45 à 50°.

sous l'eau en présence de l'acide carbonique contient toujours de l'oxyde de carbone et du formène ; la lumière paraît indispensable au développement de ces gaz combustibles.

Un grand nombre de corps réduisent partiellement l'acide carbonique en oxyde de carbone; la décomposition totale, avec mise en liberté de carbone, est plus difficile à atteindre. Lorsqu'on fait passer de la vapeur de phosphore sur un carbonate alcalin chauffé au rouge sombre, la masse noircit; il y a production d'un phosphate et dépôt de charbon. Le potassium réduit également l'acide carbonique, en donnant du carbonate de potasse et du charbon.

S. Leeds (*Berichte der deut. chem. Gesellsch.*, 1879, p. 1834) croit avoir constaté que le phosphore humide réduit lentement l'acide carbonique à froid, en donnant de l'oxyde de carbone; les preuves qu'il apporte à l'appui de ce fait ne nous paraissent pas suffisamment probantes. D'après lui, la réaction se ferait d'après l'équation

$$[6\,Ph + 5\,CO^2 + 3\,H^2O = Ph^2O^5 + Ph^2O^3 + 2\,PhH^3 + 5\,CO].$$

Nous avons déjà mentionné plus haut l'action réductrice du charbon; M. Dubrunfaut avait admis que l'acide carbonique sec ne pouvait pas être réduit par le charbon; M. Dumas n'a pas confirmé cette opinion (*Comptes rendus*, t. LXXV, p. 511).

Les métaux qui décomposent l'eau à des températures plus ou moins élevées agissent de même sur l'acide carbonique :

Un courant lent de gaz carbonique sec est partiellement converti en oxyde de carbone par le fer chauffé au rouge cerise; une spirale ou un fil de fer rougi par le courant dans une atmosphère d'acide carbonique provoque le même effet.

Lorsqu'on introduit dans un tube, en présence d'un peu d'eau, du gaz carbonique et un mélange de phosphate de soude ordinaire et de sulfate ferreux, le gaz est peu à peu transformé en oxyde de carbone (Horsford, *Wiener Anzeiger*, 1873, p. 91).

Le cuivre pur et exempt de zinc ne décompose pas l'acide carbonique au rouge, même lorsqu'il est poreux (Lautemann, Perrot); ce résultat a une grande importance au point de vue du dosage de l'azote dans les matières organiques par le procédé de M. Dumas.

Le potassium placé en lames minces dans une capsule, sous une cloche remplie d'acide carbonique et fermée inférieurement par une couche d'eau tiède, se trouve converti au bout de 24 heures en un mélange de bicarbonate et de formiate :

$$[2\,K + 2\,CO^2 + H^2O = CHKO^2 + CO^3KH],$$
$$2\,K + 2C^2O^4 + 2\,HO = C^2HO^3KO + C^2O^4KOHO.$$

Dans les mêmes conditions, le sodium paraît fournir moins de formiate (Kolbe et Schmitt). L'amalgame de sodium en présence d'une solution de carbonate d'ammoniaque donne beaucoup d'acide formique.

La tournure de zinc dans une solution alcaline d'hydrate de potasse réduit également l'acide carbonique du carbonate de zinc, en le ramenant à l'état de formiate. Dans ces conditions, c'est l'hydrogène naissant développé qui agit comme désoxydant :

$$[\text{CO}^2 + \text{H}^2 + \text{KHO} = \text{CHKO}^2 + \text{H}^2\text{O}],$$
$$2\,\text{CO}^2 + \text{H}^2 + \text{KOHO} = \text{C}^2\text{HO}^5\text{KO} + 2\text{HO}.$$

(Maly, *Ann. de Chem. et de Pharm.*, t. CXXXV, p. 118.)

L'acide formique pouvant être envisagé comme une combinaison d'eau et d'oxyde de carbone, ces réductions à froid reviennent toutes à une désoxydation partielle de l'acide carbonique.

Dans certaines conditions la réduction peut aller moins loin et s'arrêter à la formation d'acide oxalique, qui équivaut à une combinaison d'eau, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. On introduit dans un ballon de 200 centimètres cubes 10 à 15 grammes de sodium propre, mélangé à du sable quartzeux sec. On chauffe au bain de sable, en faisant passer un courant d'acide carbonique. Quand le sodium est fondu, on le mélange bien au sable. Vers 350° le métal prend une teinte rouge-pourpre. On remue vivement jusqu'à ce que la masse devienne pulvérulente, en évitant de trop chauffer pour qu'il n'y ait pas de combustion vive. Le résidu, abandonné à l'air humide pour oxyder le sodium en excès, est lessivé à l'eau. Après filtration on acidule le liquide avec de l'acide acétique et l'on précipite l'acide oxalique formé par du chlorure de calcium. Avec 60 grammes de sodium Drechsel (*Zeitschr für Chem.*, t. IV, p. 120) a obtenu ainsi 6 grammes d'oxalate de chaux. On a

$$[\text{Na}^2 + \text{C}^2\text{O}^4 = \text{C}^2\text{O}^2(\text{NaO})^2],$$
$$\text{Na}^2 + 4\,\text{CO}^2 = \text{C}^4\text{Na}^2\text{O}^8 \text{ ou } 2\,(\text{C}^2\text{O}^5\text{NaO}).$$

Le fer très divisé (réduit par l'hydrogène) se dissout rapidement dans l'eau chargée d'acide carbonique. On peut ainsi dissoudre dans 10 000 parties d'eau 9,1 parties de carbonate ferreux (C. de Hauer).

Analyse. — La composition de l'acide carbonique a été établie avec beaucoup de soin, en vue de déterminer l'équivalent du carbone (t. I, p. 517, 528, 529). La formule $[\text{CO}^2]$ correspond à 2 volumes et représente la quantité 44 d'acide susceptible de s'unir à 1 molécule de potasse anhydre K^2O ou de chaux CaO.

Les caractères suivants permettent de reconnaître facilement la présence du gaz acide carbonique pur ou mélangé avec d'autres gaz :

Il ne brûle pas à l'air, et arrête la combustion d'une allumette ; il est

facilement absorbé par une solution de potasse ou de soude caustiques, par l'eau de chaux et l'eau de baryte. Dans les deux derniers cas il provoque en même temps la formation d'un précipité blanc floconneux de carbonate, à moins qu'il n'intervienne en excès en donnant naissance à des bicarbonates solubles. Sa faible solubilité dans l'eau permet de le distinguer d'autres gaz acides, absorbables par les alcalis : acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, sulfureux, etc.

L'eau de chaux ou l'eau de baryte sont les réactifs les plus sensibles

Fig. 130. — Appareil pour rechercher l'acide carbonique combiné.

que l'on emploie pour déceler la présence de traces d'acide carbonique gazeux ou dissous ; le trouble ou le précipité disparaissent par l'action de l'acide acétique.

Pour rechercher qualitativement la présence de l'acide carbonique combiné sous forme de carbonate ou de bicarbonate, on mélange la matière au fond d'un tube à essai avec du bisulfate de potasse ou de soude, puis on adapte au moyen d'un bouchon en caoutchouc un tube courbé, offrant dans sa partie horizontale un renflement soufflé contenant de l'eau de chaux (fig. 130). On chauffe la masse, qui dégage de l'acide carbonique, immédiatement accusé par le trouble de l'eau de chaux (Pisani).

L'acide carbonique gazeux en mélange avec d'autres gaz se dose en déterminant la diminution de volume éprouvée au contact d'une solution de potasse caustique ou d'une balle d'hydrate solide fixée à l'extrémité d'un fil de fer. Il est nécessaire d'éliminer auparavant les autres composés gazeux acides, en employant des réactifs appropriés qui respectent l'acide carbonique, tels que l'eau en petite quantité (absorption de ClH, BrH, IH, Fl^2Bo, Fl^4 Si), le bioxyde de plomb qui absorbe l'acide sulfureux.

Pour doser rapidement l'acide carbonique contenu en petites quantités dans l'air, et pouvoir apprécier à des intervalles de temps rapprochés les altérations éprouvées par une atmosphère confinée, sous l'influence d'une cause déterminée, Pettenkoffer remplit avec l'air à analyser un grand flacon de 6 litres environ. Il suffit pour cela d'insuffler l'air pris dans l'endroit choisi au moyen d'un soufflet ou de provoquer une aspiration. On ajoute 50 centimètres cubes d'une solution de baryte hydratée exempte d'alcalis et, après 2 heures d'absorption, on prélève un volume connu de la liqueur pour la titrer avec une solution d'acide oxalique contenant $2^{gr},8636$ d'acide cristallisé pour 1 litre d'eau.

L'acide carbonique dissous dans l'eau ou fixé à une base se dose par des procédés spéciaux.

1° *Dosage de l'acide carbonique dissous dans l'eau. — Procédé Houzeau.* — On expulse le gaz dissous par l'ébullition, en distillant au moins 1/3 du liquide, et l'on recueille l'acide carbonique dans 5 centimètres cubes d'une solution concentrée de soude titrée, additionnée de 1 millième d'oxyde de zinc, La liqueur alcaline est ensuite versée dans une éprouvette de 200 centimètres cubes; on ajoute un excès de chlorure de baryum et l'on achève de remplir avec de l'eau. Après dépôt du carbonate de baryte, on prélève 50 centimètres cubes et on titre avec une solution acide correspondant à 2 milligrammes d'acide carbonique par centimètre cube. La différence entre le titre de la soude, avant et après l'absorption de l'acide carbonique, donne le volume de l'acide titré correspondant à la soude carbonatée ; le volume multiplié par 2 fournit le poids de l'acide carbonique dégagé de l'eau. L'expérience se fait avec 1/2 litre d'eau.

Il est à remarquer qu'avec l'eau de mer l'acide carbonique ne peut pas être entièrement expulsé, soit par l'ébullition, soit par le vide (Jacobsen).

Si à de l'eau chargée d'acide carbonique on ajoute un volume connu d'eau de baryte titrée et si, après avoir séparé le carbonate de baryte, on titre avec une liqueur acide l'excès de baryte resté en solution, la différence entre le titre initial de l'eau de baryte et le titre final permet de calculer la dose d'acide carbonique. Dans les eaux calcaires cette mé-

thode peut conduire à des erreurs, par suite de la formation de carbonate de chaux amorphe qui reste en solution. On constate, en effet, que l'eau pure, chargée d'acide carbonique, précipite immédiatement l'eau de baryte, tandis qu'une eau calcaire n'est pas précipitée par une petite quantité de baryte (Knapp, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLVIII, p. 112). Dans le titrage de la baryte non utilisée, au moyen de l'acide oxalique, on peut employer l'acide rosolique comme indicateur remplaçant la teinture de tournesol; il passe au jaune sous l'influence du moindre excès d'acide.

D'autres fois, après avoir ajouté à l'eau carbonique soit une solution de baryte, soit du chlorure de baryum ammoniacal, on recueille le précipité et on le pèse, après l'avoir converti en sulfate.

Le bicarbonate de chaux n'agit pas sur le papier de curcuma, tandis que le carbonate neutre, au moment de sa formation et avant son dépôt, a une réaction alcaline; il résulte de là que si une eau prend une réaction alcaline dès l'addition du premier centimètre cube d'eau de chaux, on peut conclure à l'absence d'acide carbonique libre, mais non à celle du bicarbonate.

Procédé de M. Is. Kupferschlæger (*Mém. de la Société royale des sciences de Liège*, (2), t. V). — Pour doser l'acide carbonique dans l'eau, l'auteur préfère précipiter cet acide par une solution ammoniacale d'eau de baryte. Le dépôt recueilli après quelques jours de repos dans un endroit frais est lavé sur un filtre à l'eau bouillie. Le filtre et son précipité sont introduits dans un ballon auquel on adapte un entonnoir à robinet en verre et une série de tubes absorbants, les premiers pour retenir l'eau, les suivants pour fixer l'acide carbonique, que l'on dégage en laissant couler goutte à goutte de l'acide chlorhydrique dans le ballon, au moyen de l'entonnoir à robinet.

Lorsque l'effervescence est calmée, on remplit le ballon aux trois quarts avec de l'eau chaude et l'on porte à l'ébullition, enfin on achève d'aspirer le gaz resté dans le vase. L'augmentation de poids de l'appareil à boules contenant de la potasse caustique en solution concentrée donne le poids de l'acide carbonique. Cette dernière phase de l'opération s'exécute comme dans une analyse organique. La solution barytique se prépare en dissolvant dans 1 litre d'eau bouillie 55 grammes de chlorure de baryum et en ajoutant 66 centimètres cubes d'ammoniaque caustique. On ne filtre la solution qu'au moment de l'employer.

2° *Dosage de l'acide carbonique des carbonates.* — L'acide carbonique combiné se dose très fréquemment par différence, en déterminant la perte de poids éprouvée lorsqu'on décompose le sel par un acide fort, tel que l'acide chlorhydrique. On a imaginé, à cet effet, une foule d'appareils plus ou moins commodes fondés sur le même principe. Un des

plus simples (fig. 131) se compose d'une fiole à fond plat, soufflée avec du verre blanc, d'une capacité de 50 à 100 grammes, à la tubulure de laquelle se fixe un bouchon en caoutchouc percé de deux trous. Dans l'un passe la douille d'un petit entonnoir à robinet, fermé à la partie supérieure par un bouchon en verre rodé; à l'autre se trouve fixé le tube abducteur du gaz carbonique. L'extrémité externe de ce tube s'engage dans un tube plus large et de 10 centimètres de longueur contenant un petit tampon de coton cardé, des fragments poreux de borax desséché, enfin du chlorure de calcium recouvert par un deuxième tampon de coton. Le tube dessiccateur est fermé par un bouchon en caoutchouc por-

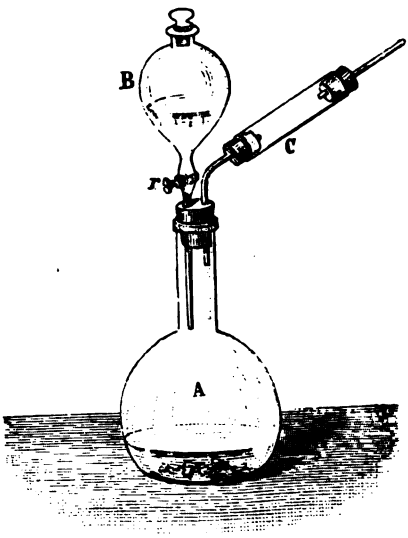


Fig. 131. — Appareil pour doser l'acide carbonique des carbonates.

tant un tube ouvert aux deux bouts, étroit et court. La matière soumise à l'analyse et pesée en poudre est introduite dans la fiole, tandis que l'entonnoir reçoit 25 centimètres cubes d'un mélange à parties égales d'eau et d'acide chlorhydrique. On fixe le bouchon et l'on tare l'appareil sur une balance de précision; puis on laisse peu à peu couler l'acide, en ouvrant le robinet et en soulevant le bouchon rodé de l'entonnoir. Lorsque l'effervescence est calmée, on abandonne le vase au repos, après avoir bien remué, puis on aspire de l'air à travers l'entonnoir maintenu ouvert, en adaptant un caoutchouc à l'extrémité du tube d'échappement, pour expulser l'acide carbonique contenu dans l'atmosphère du flacon. Le gaz est obligé de traverser la couche de borax et de chlorure de calcium, où il se dessèche et abandonne les traces d'acide

hlorhydrique entraîné. Il ne reste plus qu'à peser l'appareil, dont la perte e poids correspond à l'acide carbonique.

Au lieu de doser par différence, on recueille quelquefois le gaz dans ı appareil à boules contenant de la potasse que l'on pèse avant et ırès l'essai.

Sous le nom de *carbomètre*, MM. S. T. Pruen et G. Jones (*Chem. ews*, t. XXXV, p. 81) décrivent un appareil destiné au dosage de l'a- de carbonique. Il se compose de deux tubes verticaux, pareillement gra- ıés et reliés par un caoutchouc. L'un d'eux est fixe, l'autre peut être ulevé ou abaissé ; ils sont remplis d'eau recouverte d'une couche d'huile. tube fixe est relié par le haut, par l'intermédiaire d'un tube conte- nt du chlorure de calcium, à la fiole génératrice d'acide carbonique. lle-ci contient un poids connu de carbonate et un tube en gutta rem- i d'acide chlorhydrique que l'on renverse à un moment donné. Le gaz se dégageant exerce une pression sur le liquide du tube fixe et le foule. Il suffit alors de ramener le niveau à sa position initiale en ılevant le tube mobile et de noter la pression et la température, pour uvoir calculer le volume de l'acide carbonique mis en liberté.

Persoz (*Comptes rendus*, t. LIII, p. 239) dose l'acide carbonique des rbonates en chauffant dans un tube à analyses organiques, long de centimètres, un mélange du sel avec du bichromate de potasse. Le est absorbé dans un appareil à boules de Liebig pesé avant et après. tte méthode est très sûre, si l'on évite la condensation de l'humidité dans ppareil à boules par l'interposition d'un tube à chlorure de calcium.

Usages. — Le gaz acide carbonique joue un grand rôle dans l'em- mble des phénomènes biologiques ; nous aurons l'occasion d'y revenir ec quelques détails. Il représente la principale source où les végétaux ınt puiser le carbone nécessaire à leur développement.

Dans les fabriques de sucre, il sert à précipiter la chaux employée à défécation du jus de cannes ou de betteraves. On l'emploie encore ır préparer les bicarbonates alcalins et le carbonate de plomb. Dans s laboratoires il rend des services nombreux et répétés, soit pour pré- piter certains produits dans une liqueur, soit pour mettre les corps r lesquels on opère à l'abri de l'oxygène de l'air. MM. Demarquay et conte ont observé que les plaies guérissent plus vite lorsqu'elles sont ıintenues pendant un temps convenable dans une atmosphère très argée d'acide carbonique. M. Ozanam a fait servir l'acide carbonique ılangé à de l'air comme anesthésique, en inhalations.

Une de ses applications les plus importantes est la fabrication artifi- ılle des eaux gazeuses ou eaux de Seltz. Cette industrie repose sur le incipe de la solubilité croissante des gaz dans l'eau à mesure que la ession augmente.

A la température moyenne de 16°, 1 litre d'eau dissout $0^{lit},975$ d'a-

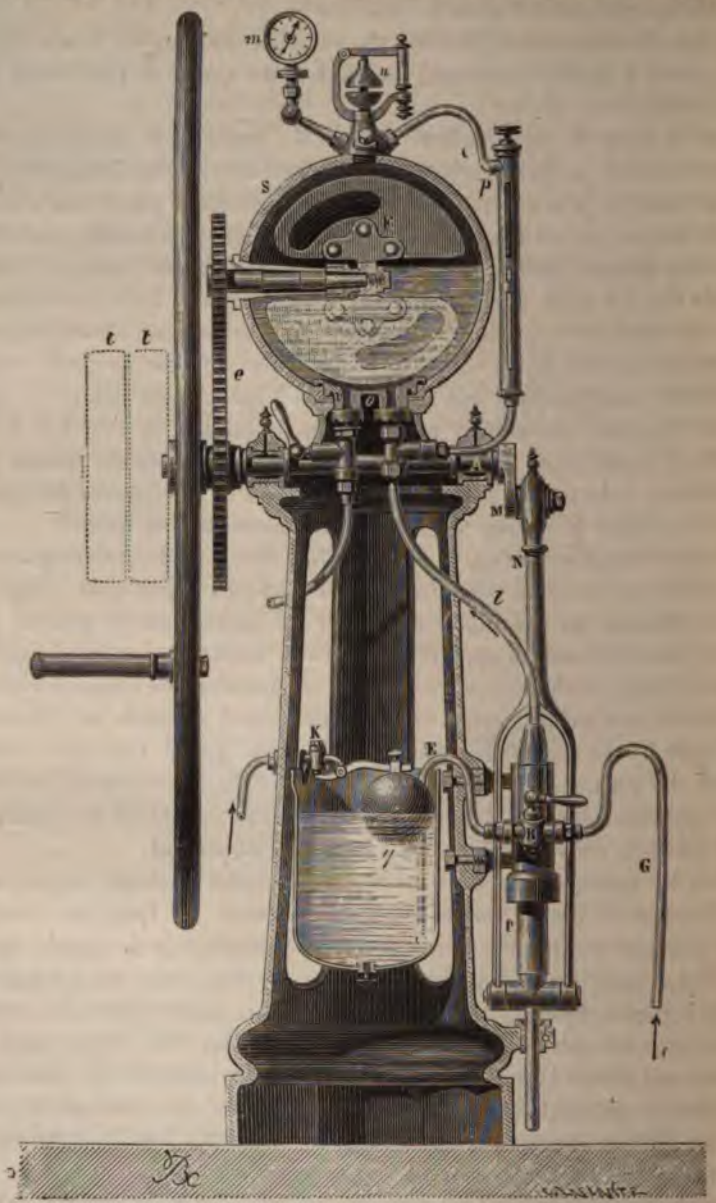


Fig. 132. — Appareil saturateur.

cide carbonique mesuré à la pression du gaz qui surmonte le liquide;

il est donc évident que si, au lieu d'agiter le liquide avec de l'acide carbonique à la pression de 1 atmosphère, on le met en contact intime avec un gaz comprimé à 2, 3, 4..., 6 atmosphères, la dose réelle dissoute sera approximativement 2, 3..., 6 fois plus grande.

Les choses resteront en l'état tant que la pression ne variera pas ; si l'on vient à la diminuer, une portion correspondante de l'acide carbonique reprendra la forme de fluide aériforme en faisant mousser le liquide.

Pour préparer de l'eau gazeuse il suffit donc d'agiter ou de laisser l'eau en contact assez prolongé avec de l'acide carbonique comprimé.

Nous avons décrit plus haut le système producteur d'acide carbonique employé dans la fabrication industrielle de l'eau de Seltz. Le gaz est puisé dans le gazomètre et refoulé par une pompe aspirante et foulante dans un réservoir à parois résistantes appelé *saturateur*, où il est malaxé avec l'eau au moyen d'un agitateur à palettes mis en mouvement par un volant.

Dans l'appareil saturateur de la figure 132 la pompe aspire et refoule en même temps la quantité nécessaire d'eau.

P, pompe aspirante et foulante ; G, tube amenant le gaz du gazomètre ; E, tube servant à extraire l'eau du bassin *q*, muni d'un robinet d'alimentation à flotteur K ; *l*, tube par lequel l'eau et l'acide carbonique sont refoulés dans le saturateur S, ayant la forme d'une sphère à parois épaisses en bronze ; F, palettes de l'agitateur ; *e*, roue d'engrenage en communication avec le volant ; *t*, *t*, poulies pour fixer les courroies.

D'autres appareils moins encombrants encore et plus ingénieux ont été proposés et construits. Nous renvoyons le lecteur pour plus de détails aux ouvrages spéciaux de chimie industrielle (Payen, 6e édition, t. I, p. 535).

L'eau gazeuse se débite dans des vases en verre, à parois résistantes, appelés *siphons* et munis d'une pièce spéciale métallique pour l'écoulement à volonté. Pour remplir le siphon on le renverse et on met sa douille en communication avec le saturateur ; le liquide se précipite dans le vase qu'il remplit en partie ; en laissant ensuite sortir l'air comprimé et en recommençant la même opération, on arrive à y introduire une quantité suffisante de solution.

La figure 133 représente un appareil de tirage tel qu'il est construit par M. Mondollot.

P, pédale pour soulever l'axe vertical A et fixer le siphon renversé, en mettant son bec en communication avec la douille *b* du robinet de tirage R ; C, levier permettant de presser sur le levier du siphon S entouré d'une enveloppe servant de masque, pour préserver l'opérateur en cas d'explosion.

Les siphons de ménage au moyen desquels on prépare facilement 1 à 2 litres d'eau gazeuse, par la réaction de l'acide tartrique ou du

Fig. 133. — Colonne de tirage (système Mondollot).

bisulfate de potasse sur la bicarbonate de soude, en présence de l'eau sont trop connus pour qu'il soit utile de les décrire ici.

Acide formique, $\left[CH^2O^2 \text{ ou } CO\left\langle\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\right.\right]C^2H^2O^4$.

L'acide formique extrait des fourmis rouges fut étudié par divers chimistes, parmi lesquels on peut citer Margraff, Fourcroy, Vauquelin, Gehlen. Dœbereiner et Liebig le préparèrent artificiellement par l'oxydation des matières organiques. Enfin M. Berthelot en effectua la synthèse directe en partant de l'oxyde de carbone. L'acide formique se rattache, en effet, à ce gaz par deux réactions aussi nettes que simples : d'une part, l'acide sulfurique concentré le dédouble en eau et en oxyde de carbone,

$$CH^2O^2 = CO + H^2O;$$

d'un autre côté, les formiates prennent naissance par l'union directe de l'oxyde de carbone avec les hydrates alcalins ou alcalino-terreux,

$$CO + KHO = CHKO^2.$$

Nous avons vu plus haut que l'acide carbonique et l'oxyde de carbone se transforment l'un dans l'autre par réduction ou par oxydation. En se plaçant dans des conditions convenables on peut convertir l'acide carbonique en acide formique et réciproquement l'acide formique en acide carbonique. L'acide oxalique renferme les éléments d'*une molécule* d'eau, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone :

$$C^2H^2O^4 = CO^2 + CO + H^2O.$$

Il n'est donc pas étonnant de voir l'acide formique apparaître comme l'un des produits de sa décomposition.

Des réactions tout aussi intéressantes établissent des liens de parenté entre l'acide formique et l'acide cyanhydrique. En fixant de l'eau sous l'influence des acides ou des alcalis étendus, celui-ci se change en formiate d'ammoniaque ou en acide formique et en ammoniaque.

Le formiate d'ammoniaque déshydraté par l'acide phosphorique anhydre se convertit en acide cyanhydrique :

$$CAzH + H^4O^2 = CH(AzH^4)O^2.$$

En général, tous les faits d'expérience concourent à grouper l'ensemble des composés simples, oxygénés, hydrogénés, chlorurés, sulfurés, azotés du carbone, en un cycle de transformations réciproques qui con-

tient la solution au premier degré de tous les problèmes de synthèse totale des composés du carbone ou organiques plus complexes. Ces composés simples du carbone représentent, en effet, les têtes des séries, que nous retrouverons dans le tome III.

D'autres relations moins directes et d'ordre analytique rapprochent l'acide formique des corps organiques à poids moléculaires plus élevés. Il doit être envisagé comme le premier terme d'une série importante d'acides homologues qui ne diffèrent les uns des autres que par *n* fois CH^2 (*n* étant égal à 1, 2, 3, 4...), et qui sont désignés sous le nom d'*acides gras*. L'oxydation ménagée de beaucoup de composés organiques, tels que la fécule, l'esprit de bois, la benzine, etc., donne de l'acide formique. Enfin, nous avons déjà vu qu'il prend naissance dans l'organisme vivant ; les fourmis rouges et l'ortie brûlante lui doivent leurs propriétés spéciales ; les aiguilles du pin en contiennent également. Ce n'est que comme produit d'une destruction complète et profonde que l'acide formique dérive des composés organiques.

Propriétés physiques. — A l'état de pureté et sans mélange d'eau, il est liquide à la température ordinaire, d'une odeur forte et piquante, qui rappelle celle des fourmis rouges. Sa densité à 0° est égale à 1,223. L'acide formique au maximum de concentration se solidifie vers 0° en cristallisant à la manière de l'acide acétique glacial ; une fois congelé, il ne fond plus qu'à + 8°,6 (Berthelot), + 7° (Henninger) ; une faible quantité d'eau abaisse notablement son point de solidification et peut enrayer le phénomène. Porté sur la peau, l'acide formique concentré y détermine une vive inflammation et une prompte vésication.

Préparation et conditions de formation. — L'ancienne préparation de l'acide formique par la distillation de fourmis rouges écrasées avec de l'eau, celle de l'acide formique artificiel par l'oxydation de la fécule[1], n'ont plus qu'un intérêt historique.

Le procédé le plus avantageux, le seul dont on fasse usage aujourd'hui, est fondé sur la décomposition de l'acide oxalique sous l'influence de la chaleur. L'acide oxalique chauffé seul ne se dédouble pas nettement, suivant l'équation

$$C^2H^2O^4 = CO^2 + CH^2O^2;$$

une fraction notable de l'acide formique est représentée par les produits de sa décomposition, oxyde de carbone et eau.

M. Berthelot a montré que la présence d'un excès de glycérine permet

1. On fait un mélange de 10 parties de fécule, 37 parties de bioxyde de manganèse en poudre, 30 parties d'acide sulfurique et 30 parties d'eau. Le tout est introduit dans une cornue spacieuse, munie d'un appareil à condensation. Au moment où la réaction se produit, la masse se boursoufle beaucoup (Liebig).

isoler la quantité théorique d'acide formique indiquée par l'équation[1]. M. Lorin a avantageusement modifié le procédé de M. Berthelot et ive à préparer l'acide formique presque pur par distillation seulement. Le début de l'opération est analogue. On chauffe dans une cornue un lange de 1 kilogramme de glycérine sirupeuse et de 500 grammes cide oxalique cristallisé du commerce, sans addition d'eau. La réac- n commence à 75° et se trouve en pleine activité vers 90°; le liquide i distille est de l'acide formique très étendu. Lorsque cette première tion d'acide oxalique est transformée, on continue des additions suc- sives de ce corps, par doses de 250 grammes et en chauffant vers 5° : à chaque fois le liquide distillé se montre plus riche en acide for- que, jusqu'à ce qu'il ait atteint le titre de 56 pour 100 d'acide réel, i correspond à la destruction de l'acide oxalique à 2 molécules d'eau à la distillation simultanée des produits de cette destruction :

$$C^2H^2O^4 \quad 2H^2O = CH^2O^2 + 2H^2O + CO^2.$$

A partir de ce moment, pour chaque kilogramme d'acide oxalique on ueille 650 grammes d'acide formique à 56 pour 100.

Si l'on remplace l'acide oxalique cristallisé par le même corps dés- draté $C^2H^2O^4$, on obtient, à la limite, de l'acide formique à 75 ur 100. Celui-ci, étant mêlé à de l'acide oxalique sec, cède à ce der- er son excès d'eau; l'acide oxalique hydraté cristallise et le liquide canté fournit à la distillation un acide formique presque pur et suscep- ble de se solidifier par le froid.

L'acide formique étendu peut être concentré si on le convertit en for- iate de plomb ou de cuivre par neutralisation avec du carbonate de omb ou de cuivre. Le sel métallique cristallisé et bien séché est intro- uit dans un tube en U, dont l'une des extrémités est étirée en pointe courbée. On fait passer dans le tube chauffé vers 250° dans un bain huile un courant d'hydrogène sulfuré sec, et l'on recueille à l'autre trémité de l'acide formique pur, bouillant à 99° et fusible à 8°,6. Sans précaution de chauffer vers 250°, l'acide formique se trouverait mé- ngé à un produit sulfuré dont il serait difficile de le débarrasser par stillation (Berthelot).

Bien que la synthèse directe et totale de l'acide formique, à partir

1. Si l'on mélange 1 kilogramme d'acide oxalique cristallisé du commerce avec 1 kilogramme glycérine sirupeuse et avec 1000 à 1200 grammes d'eau, la masse maintenue à environ 0° dégage régulièrement de l'acide carbonique et il distille de l'eau chargée d'un peu d'acide mique, la majeure partie de ce dernier étant retenue par la glycérine. Après 15 à 20 heures t l'acide oxalique est décomposé; on ajoute un demi-litre d'eau et l'on distille en renouve- t les additions d'eau tant que les vapeurs condensées sont acides. Il ne reste à la fin dans cornue que de la glycérine. L'acide ainsi préparé est très dilué.

des éléments, ne soit pas assez rapide pour qu'on puisse la faire servir comme procédé pratique de préparation, elle offre théoriquement trop d'intérêt pour que nous ne nous y arrêtions pas. Elle peut être réalisée par trois méthodes distinctes : par l'union de l'oxyde de carbone avec les éléments de l'eau ; par la réduction de l'acide carbonique ; enfin par l'hydratation de l'acide cyanhydrique.

M. Berthelot a observé le premier la possibilité de convertir l'oxyde de carbone en acide formique. Des ballons de 1/2 litre, contenant chacun 10 grammes d'hydrate de potasse légèrement humecté, ont été remplis d'oxyde de carbone pur, puis scellés à la lampe et chauffés au bain-marie à 100°, pendant 70 à 100 heures. Le vide se forme presque complètement ; la potasse contient alors une dose de formiate équivalente à l'oxyde de carbone absorbé. En remplaçant l'eau par de l'alcool, de l'esprit de bois ou de l'éther, on active notablement le phénomène (10 à 15 fois). En présence de l'alcool, de l'esprit de bois ou de l'éther, l'oxyde de carbone est également absorbé par la chaux ou par la baryte avec assez de rapidité.

La combinaison de l'oxyde de carbone avec l'hydrate alcalin se fait mieux si l'on dirige le gaz à travers une colonne de chaux sodée chauffée au bain d'huile, à 250° environ. Cette expérience peut être effectuée comme démonstration de cours.

La combinaison de l'oxyde de carbone avec les éléments de l'eau est un phénomène exothermique. En effet, dans sa dernière publication à ce sujet, M. Berthelot (*Essai de mécanique chimique*, t. I, p. 407) donne pour la chaleur de formation d'une molécule d'acide formique, $\mathrm{CH^2O^2}$, à partir des éléments et du carbone amorphe, le nombre + 87 400 calories. Or la synthèse de CO à partir de l'oxygène et du carbone amorphe dégage + 28 800 calories ; celle de $\mathrm{H^2O}$ gazeux en dégage + 58 200. La somme de ces deux nombres est égale à + 87 000 calories. L'oxyde de carbone en s'unissant à l'eau doit donc encore développer + 400 unités de chaleur, en vertu du principe de l'équivalence calorifique des transformations chimiques.

En prenant comme base de calcul la chaleur de combustion de l'acide formique déterminée directement par MM. Favre et Silbermann, on est conduit à une conclusion inverse ; mais ces expérimentateurs ont élevé eux-mêmes des doutes sur la valeur du nombre publié et dont la mesure était entourée de difficultés pratiques spéciales[1].

1. Voyez sur ce point particulier de la thermochimie : Favre et Silbermann, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XXXIV, p. 438 ; Berthelot, même recueil, (4), t. XVIII, p. 28 ; Oppenheim, *Bulletin de la Société chimique*, (2), t. II, p. 419 ; Thomsen, *Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, 1872, p. 957 ; Berthelot, *Bulletin de la Société chimique*, (2), t. XX, p. 105 ; Berthelot, *Essai de mécanique chimique*, t. I, p. 407.

La réduction de l'acide carbonique et sa transformation directe en acide formique a été effectuée de diverses manières, que nous nous contenterons de signaler rapidement.

On fait agir la décharge obscure ou l'effluve sur un mélange d'acide carbonique et d'hydrogène :

$$CO^2 + H^2 = CH^2O^2 \text{ (Brodie).}$$

De l'amalgame de sodium est mis en contact avec une solution aqueuse concentrée de carbonate d'ammoniaque.

Un mélange de zinc divisé et de carbonate de zinc est bouilli avec une lessive de potasse caustique.

On place du potassium réduit en lames minces dans une capsule placée dans une cloche remplie d'acide carbonique et fermée par en bas par une couche d'eau tiède. En vingt-quatre heures le métal est converti en un mélange de carbonate et de formiate :

$$2K + 2CO^2 + H^2O = CHKO^2 + CO^3KH \text{ (Kolbe et Schmitt).}$$

On fait passer un courant d'acide carbonique dans de l'eau, en présence de l'amalgame de sodium, ou dans de l'eau contenue dans le vase poreux interne d'un élément de Bunsen.

Dans toutes ces conditions, il est facile de constater la présence de l'acide formique.

Il s'en forme également de petites quantités par l'action prolongée du charbon (60 heures), à 100°, sur une solution de carbonate de potasse (Dupré).

Le noir de fumée le plus pur, traité par une solution d'hypermanganate de potasse additionnée d'une quantité équivalente d'acide sulfurique, donne des traces d'acide formique (Chapman).

Propriétés chimiques. — En se plaçant dans des conditions convenables, on peut décomposer l'acide formique suivant deux directions, qui répondent, mais en sens inverse, à sa synthèse par l'oxyde de carbone et l'eau ou par l'acide carbonique et l'hydrogène naissant.

La chaleur décompose l'acide formique et les produits de la décomposition varient suivant la durée de l'opération ou plutôt suivant les proportions relatives entre l'acide décomposé et celui qui ne l'est pas encore. La transformation en eau et en oxyde de carbone représente l'effet initial; il a lieu en présence d'un excès d'acide ; la décomposition en acide carbonique et en hydrogène répond à l'effet final, qui se produit lorsque les dernières portions de l'acide formique se détruisent. La décomposition par la chaleur n'est pas instantanée, elle exige le concours du temps. Une température de 300°, lorsqu'elle n'est pas prolongée au delà

de quelques secondes, ne produit aucun effet appréciable; tandis qu'à 260° et après plusieurs heures on arrive à un dédoublement complet. La présence de certains agents favorise la décomposition par la chaleur et la dirige dans tel ou tel sens : avec l'acide sulfurique concentré en excès, on obtient à 100° un abondant dégagement d'oxyde de carbone, et le dédoublement s'effectue jusqu'au bout, d'après l'équation

$$\text{CH}^2\text{O}^2 = \text{H}^2\text{O} + \text{CO};$$

avec la glycérine à 200-205° il en est de même.

Les métaux du groupe du platine employés en poudre (noirs) ou en éponge provoquent au contraire la décomposition en hydrogène et en acide carbonique, $\text{CH}^2\text{O}^2 = \text{CO}^2 + \text{H}^2$. Le noir de rhodium agit déjà à froid; avec la mousse de platine, il est nécessaire de diriger la vapeur d'acide formique sur le métal chauffé au moins à 175°. A 260° l'altération est très rapide.

L'électrolyse d'une solution aqueuse d'acide formique donne de l'hydrogène au pôle négatif et de l'acide carbonique mélangé ou non à de l'oxygène au pôle positif. Le volume de l'acide carbonique est égal à celui de l'hydrogène. Ce résultat s'explique naturellement par une oxydation de l'acide aux dépens de l'oxygène provenant de l'électrolyse de l'eau :

$$\text{H}^2\text{O} + \text{CH}^2\text{O}^2 = \overset{-}{\text{H}^2} + \overset{+}{\overbrace{\text{CO}^2 + \text{H}^2\text{O}}}.$$

L'acide formique est un réducteur assez puissant; il s'oxyde aux dépens des sels d'argent ou des sels mercuriques, dont il sépare le métal ou qu'il ramène à l'état de sel mercureux. Une solution d'acide formique chauffée avec du nitrate d'argent donne un précipité d'argent métallique. Les formiates ne produisent cet effet que si l'on ajoute un acide fort à la liqueur. Le sublimé corrosif est ramené à l'état de calomel.

L'acide formique résiste au contraire à l'oxydation au contact du permanganate de potasse additionné d'acide sulfurique, tandis qu'il est très facilement oxydé à froid ou sous l'influence d'une chaleur très modérée par le permanganate en présence d'un carbonate alcalin. Grâce à cette différence, on peut successivement oxyder, dans une même liqueur et par le même agent, l'acide oxalique, qui se transforme en acide carbonique sous l'influence de l'hypermanganate acide, puis ensuite l'acide formique, en ajoutant du carbonate de potasse jusqu'à réaction alcaline (Berthelot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LV, p. 388).

Les relations de ce corps avec l'eau sont du même ordre que celles de l'acide azotique monohydraté; un mélange de 77,5 parties d'acide et

de 22,5 parties d'eau, répondant à peu près aux rapports moléculaires $CH^2O^2 . H^2O$, distille à la température fixe de 107°.1. sous la pression de 760 millimètres, tandis qu'à une pression de 1m.85 le point d'ébullition des dernières portions s'élève à 134°.6, avec une teneur de 85.2 pour 100 d'acide (Roscoe, *Journ. of the chem. Society*. t. XV. p. 271).

La chaleur de dissolution de 1 molécule d'acide formique cristallisé dans 200 molécules d'eau est négative et égale à — 2550 calories à 6° : ce qui tend également à exclure l'idée émise par Liebig d'un hydrate défini.

L'acide formique est un acide assez énergique, qui sature bien les bases et donne des sels solubles, dont la formule générale est [$CHMO^2$ ou $CO HMO$] $C^2HO^2 . MO$. On envisage d'après cela, l'acide formique comme un acide monobasique[1].

Malgré son énergie acide, l'acide formique se laisse partiellement entraîner par un courant d'acide carbonique traversant une solution de formiate de potasse portée à 80° (Naudin et de Montholon).

Analyse. — La composition de l'acide formique s'établit par une analyse organique (combustion) de l'acide et d'un sel (voyez *Analyse organique*).

La recherche en est fort simple : les liquides aqueux qui le contiennent sont distillés sans addition d'acide sulfurique s'il est libre, après addition d'acide sulfurique étendu s'il est combiné avec une base. On utilisera ensuite pour le diagnostic ses réactions caractéristiques avec le nitrate

1. Wislicenus, *Berichte der deut. chem Gesellsch.*, 1870, p. 973, en se fondant sur l'existence d'un éther tribasique de l'acide formique obtenu par l'action de l'éthylate de soude sur le chloroforme (voyez t. III, *Chimie organique*) et dont la composition est représentée par la formule $CH(C^2H^5O)^3$, ainsi que sur les expériences de Roscoe citées plus haut, admet dans la solution aqueuse d'acide formique l'existence d'un acide normal ou orthoformique, $CH . (OH)^3 = CH^2O^2 . H^2O$, qui se décomposerait déjà partiellement (se dissocierait) à une température peu élevée en acide monobasique $CHO(OH)$ et en eau. Le point d'ébullition de l'acide orthoformique serait notablement plus élevé que celui de l'acide ordinaire et la température de sa dissociation serait encore plus éloignée ; d'où résulterait l'impossibilité de préparer de l'acide ordinaire CH^2O^2 par distillation fractionnée de la solution aqueuse. Il calcule, d'après les nombres de Roscoe, le tableau suivant pour la constitution des acides qui passent à température constante sous diverses pressions :

Pression en millimètres.	Température d'ébullition.	Quantité pour 100 d'acide formique ordinaire. $CHO(OH)$	Constitution du liquide distillé, mélange de : Acide orthoformique. $CH(OH)^3$ pour 100.	Acide formique ordinaire. $CHO(OH)$ pour 100.
760	107°,1	77,5	80	20
1350	124°,1	80,0	71,1	28,9
1850	134°,6	85,2	59,8	40,2

L'auteur rapproche ces résultats de ceux que donne la distillation de l'acide azotique aqueux qui serait un mélange d'acide $Az(OH)^5$ avec $AzO(HO)^3$, l'acide monohydraté étant $AzO^2(OH)$. Ce sont là d'ingénieux jeux de formules dans lesquels l'imagination occupe un peu trop de place.

d'argent, le sublimé corrosif, l'hypermanganate de potasse acide ou alcalin. On tire aussi parti de sa décomposition en oxyde de carbone pur, sous l'influence de l'acide sulfurique concentré qui ne le noircit pas.

Le dosage avec le liquide distillé s'effectue facilement au moyen d'une solution titrée de permanganate additionnée d'un excès de carbonate alcalin [1].

Usages. — L'acide formique n'a encore reçu que des applications de laboratoire.

Acide oxalique, $[C^2H^2O^4$ ou $C^2O^2(OH)^2]\,C^2O^3HO$.

De même que l'acide formique, l'acide oxalique se rencontre dans l'organisme vivant et constitue l'un des principes immédiats des végétaux ou des animaux ; il prend naissance comme produit avancé et comme avant-dernier terme de l'oxydation de beaucoup de substances organiques : de l'acide oxalique à l'eau et à l'acide carbonique il n'y a plus qu'une différence de 1 atome d'oxygène.

Ses dédoublements et les méthodes synthétiques le rattachent nettement aux acides carbonique et formique et à l'oxyde de carbone, ainsi qu'au cyanogène et aux autres composés simples et binaires du carbone.

En effet, chauffé avec de l'acide sulfurique concentré en excès, il se décompose nettement en eau, acide carbonique et oxyde de carbone, 1 molécule de chaque corps :

$$C^2H^2O^4 = \underset{2\text{ vol.}}{H^2O} + \underbrace{\underset{2\text{ vol.}}{CO^2} + \underset{2\text{ vol.}}{CO}}_{\text{Volumes égaux.}}.$$

Chauffé seul ou mieux avec de la glycérine, il donne de l'acide carbonique et de l'acide formique (voyez *Acide formique*) :

$$C^2H^2O^4 = CO^2 + CH^2O^2.$$

L'acide carbonique peut être partiellement réduit par les métaux alcalins, dans des conditions convenables, et ramené à l'état d'oxalate :

$$2\,CO^2 + K^2 = C^2K^2O^4 = C^2O^3K^2O\ ^2.$$

1. On peut aussi chauffer au bain-marie un mélange de 5 grammes d'acétate de soude, de 25 centimètres cubes d'une solution à 10 pour 100 du liquide à examiner et de 200 centimètres cubes d'une solution à 4,5 pour 100 de sublimé (1/3 d'équivalent par litre). Après une heure et demie l'acide formique est complètement oxydé ; on étend à 1/2 litre, on filtre pour séparer le calomel précipité et on dose dans la liqueur le mercure qui reste, au moyen d'une solution d'iodure de potassium. Les résultats trouvés sont d'une manière constante de 1/4 trop faibles.

2. Dans un ballon de 200 centimètres cubes on introduit 10 à 15 grammes de sodium bien propre, mélangé de sable quartzeux très sec ; on chauffe au bain de sable en faisant passer sur le

Les formiates alcalins chauffés à fusion avec un excès d'alcali dégagent de l'hydrogène et se changent en oxalates :

$$2(CHKO^2) = C^2K^2O^4 + H^2.$$

L'acétylène oxydé par le permanganate de potasse en solution alcaline fixe directement 4 atomes d'oxygène :

$$C^2H^2 + O^4 = C^2H^2O^4.$$

On fait agir à la température ordinaire sur l'acétylène gazeux une solution aqueuse de permanganate de potasse pur, ou mieux, rendue fortement alcaline. On ajoute la solution par très petites quantités à la fois, en refroidissant et en agitant continuellement, tant qu'il y a décoloration. Arrivé près du terme, on filtre et dans le liquide qui passe il est alors facile de constater la présence de beaucoup d'acide oxalique (Berthelot)[1].

Cette expérience est intéressante, puisqu'elle réalise la synthèse de l'acide oxalique à partir des éléments, de même que la réduction de l'acide carbonique par le sodium.

Le sesquichlorure et le dichlorure de carbone chauffés avec l'hydrate de potasse sont convertis en oxalate, avec ou sans dégagement d'hydrogène :

$$C^2Cl^6 + 8KHO = C^2K^2O^4 + 6ClK + 4H^2O,$$
$$C^2Cl^4 + 6KHO = C^2K^2O^4 + 4ClK + 2H^2O + H^2.$$

Entre le cyanogène et l'oxalate d'ammoniaque il existe les mêmes relations qu'entre l'acide cyanhydrique et le formiate d'ammoniaque. L'oxalate d'ammoniaque déshydraté par des agents puissants donne du cyanogène :

$$C^2(AzH^4)^2O^4 = C^2Az^2 + 4H^2O ;$$

réciproquement les solutions aqueuses de cyanogène abandonnées à elles-mêmes fournissent entre autres produits de l'oxalate d'ammoniaque. L'oxydation des cyanures au moyen de l'acide nitrique est également accompagnée de production d'acide oxalique.

sodium un courant de gaz acide carbonique sec. Quand le métal alcalin est fondu, on le mélange bien au sable de manière à obtenir une bouillie à aspect métallique. Vers 350° le sodium prend une teinte rouge-pourpre ; on remue alors vivement jusqu'à ce que la masse foncée soit devenue pulvérulente, en évitant de trop chauffer et de provoquer la combustion de la masse. Celle-ci, abandonnée à l'air humide pour oxyder l'excès de sodium, puis épuisée à l'eau, donne une liqueur qui, acidulée à l'acide acétique, précipite de l'oxalate de chaux par addition de chlorure de calcium. 60 grammes de sodium ont fourni ainsi à Drechsel 6 grammes de sel.

1. On trouve en même temps de l'acide formique et de l'acide carbonique qui prennent naissance seuls et à l'exclusion de l'acide oxalique, si l'on emploie une solution acide de permanganate.

Parmi les nombreuses matières organiques susceptibles de fournir de l'acide oxalique sous l'influence des agents oxydants, nous citerons :

Les sucres, la cellulose, la fécule oxydés par l'acide azotique ou par les alcalis fondus ; c'est à l'un de ces deux moyens que l'on a généralement recours pour la préparation en grand ; l'acétone oxydée par l'acide azotique,

$$C^2H^6O + O^7 = C^2H^2O^4 + CO^2 + 2HO;$$

l'acide acétique oxydé par l'hypermanganate de potasse, en solution légèrement alcaline, vers 100° (Berthelot).

On trouve l'acide oxalique combiné soit à la potasse, soit à la chaux dans un grand nombre de plantes. Quelques-unes, telles que l'oseille, lui doivent leur acidité ; dans l'organisme animal on rencontre toujours un peu d'acide oxalique sous la forme d'oxalate de chaux.

Les expérimentateurs qui ont isolé et étudié l'acide oxalique à la fin du siècle dernier le retiraient du sel d'oseille. Scheele parvint le premier à le purifier en précipitant une solution de ce sel par l'acétate de plomb et en décomposant l'oxalate de plomb par l'acide sulfurique étendu (1784).

Bergman avait déjà obtenu le même corps, qu'il désigna sous le nom d'*acide saccharin*, en traitant le sucre par l'eau forte (1776). L'identité de l'acide saccharin et de l'acide du sel d'oseille fut reconnue par Scheele. La méthode de Bergman a servi pendant longtemps à l'obtention de l'acide azotique artificiel. On emploie, pour 1 partie de bonne mélasse, 3 parties d'acide nitrique monohydraté, étendu d'assez d'eau pour atteindre une densité de 1,2 à 1,27. On chauffe au bain-marie, à 50° environ, dans des vases en grès. Il se dégage régulièrement et sans réaction tumultueuse un mélange d'acide carbonique et de bioxyde d'azote.

Les Anglais ont très heureusement tiré parti, pour la préparation industrielle et économique de l'acide oxalique, d'une réaction indiquée depuis longtemps par Vauquelin et Gay-Lussac. Sous l'influence des alcalis fondus, la cellulose, la fécule ou les sucres se dédoublent et s'oxydent en donnant de l'acide oxalique. On a reconnu que la potasse donne des rendements 10 fois plus forts que la soude. Cependant, en employant un mélange de 1 équivalent de potasse et de 2 équivalents de soude, les résultats sont aussi bons qu'avec la potasse seule.

La sciure de bois est empâtée avec la lessive sodico-potassique marquant 37° à 38° à l'aréomètre Baumé. Les proportions sont de 30 à 40 parties de sciure pour 100 parties d'alcali réel tenu en solution. Au début de cette industrie, la masse était progressivement chauffée à feu nu,

des plaques en tôle, jusqu'à une température de 200°. Aujourd'hui ırréfaction se fait dans un grand cylindre tournant autour de son dans lequel se meut en sens inverse une vis d'Archimède. Le tout ılacé dans un four et porté au degré convenable. La vis prend le ınge pâteux à la partie inférieure et le rejette sous la forme d'une ıe poreuse, donnant de 28 à 30 pour 100 d'acide oxalique cristallisé. a traite par l'eau froide, et l'on utilise la faible solubilité de l'oxa- de soude dans les lessives alcalines pour séparer ce sel, qui est en- dissous à chaud et transformé en oxalate de chaux par un lait de x bouillant. L'oxalate de chaux lavé est traité par un excès d'acide ırique étendu et la solution éclaircie est concentrée à cristallisation.

opriétés. — L'acide oxalique, tel qu'il se sépare après refroidisse- ; de ses solutions concentrées, constitue des cristaux prismatiques, ores, translucides, d'une saveur acide très prononcée et contenant ılécules d'eau de cristallisation, [$C^2H^2O^4 . 2H^2O$]. Ils appartiennent stème monosymétrique (5e système). L'acide hydraté ne perd que peu d'eau dans l'air à la température ordinaire; cependant, dans ıtmosphère sèche, il peut se déshydrater complètement à 20°, et au de quelques semaines. Chauffé graduellement dans une cornue, il à 98° dans son eau de cristallisation ; celle-ci se vaporise peu à peu ; 110°, il se dégage avec la vapeur d'eau des gaz provenant de la mposition partielle. De 120 à 130°, la production du gaz est extrê- ent rapide; celui-ci est un mélange de 6 volumes d'acide carbo- e et de 5 volumes d'oxyde de carbone[1]. Une partie de l'acide oxa- ı échappe à la décomposition et se sublime à l'état de cristaux cs, déliés.

l'on a soin de sécher avec précaution l'acide oxalique à une tem- ture qui ne dépasse pas 100°, il peut être chauffé avec précaution coup plus haut sans éprouver d'altération; il se sublime alors vers à 165°, en se décomposant à une température plus élevée et en ant de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'acide for- ıe, ce dernier en proportions plus fortes que dans l'expérience de Lussac.

ı faisant passer un courant lent d'oxygène ou d'hydrogène purs à rs une solution d'acide oxalique, M. Charles a constaté que ces gaz ıinaient de petites quantités d'acide carbonique et de vapeurs for- ıes; l'acide oxalique se décomposerait donc déjà à 100°.

l est à remarquer que par l'intervention de l'acide sulfurique concentré la décomposition ıce à la même température que sous l'influence de la chaleur seule, 110 à 115°, n obtient volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. La perte d'oxyde de e dans la première expérience, où la chaleur intervient seule, est due à la volatilisation certaine quantité d'acide formique qui se trouve mélangée à l'eau condensée.

Par l'électrolyse d'une solution aqueuse d'acide oxalique, on obtient au pôle positif de l'acide carbonique pur et de l'hydrogène au pôle négatif. On a

$$C^2O^3 . H^2O = C^2O^4 + H^2.$$

On observe dans ce cas un appauvrissement simultané de la liqueur aux deux pôles, mais la perte la plus grande a lieu dans le compartiment positif. M. Bourgoin admet que le groupement qui subit l'action du courant est $C^2H^2O^4 . 2H^2O$ et non $C^2H^2O^4$. Il en résulte que l'on obtient au pôle positif $C^2O^4 + O^2$ et au pôle négatif $3H^2$. D'autre part, comme il ne se dégage que de l'acide carbonique non mélangé d'oxygène, il s'ensuit nécessairement que les 2 atomes d'oxygène sont utilisés à brûler de l'acide oxalique :

$$2(C^2H^2O^4) + O^2 = 2C^2O^4 + 2H^2O.$$

Les quantités d'acide qui disparaissent dans l'un et l'autre compartiment sont entre elles, d'après cette équation, comme 1 : 3 ; ce rapport est d'accord avec l'expérience.

D'après les observations de MM. Corvisart et Niepce de Saint-Victor, confirmées par celles de Seekamp [1], l'acide oxalique en solution additionnée d'une faible trace d'azotate d'urane, d'oxydes jaune, vert ou noir d'urane, se décompose d'une manière instantanée, visible et rapide, en acide carbonique, oxyde de carbone et acide formique, dès qu'on l'expose à la radiation solaire.

Le tableau suivant, dressé par M. Alluard, donne la solubilité dans l'eau, à diverses températures, de l'acide oxalique cristallisé et de l'acide desséché :

Température.	Quantité d'acide dissoute dans 100 parties d'eau. Acide cristallisé.	Acide desséché.
0°.	5,2	3,6
10°.	8,0	5,3
20°.	13,9	10,2
30°.	23,0	15,9
40°.	35,0	22,8
50°.	51,2	32,1
60°.	75,0	44,5
70°.	117,7	63,5
80°.	204,7	97,8
90°.	345,0	120,0
100°.	L'acide fond dans l'eau de cristallisation.	

La chaleur de formation de l'acide oxalique sec et solide à partir des

1. *Bulletin de la Soc. chim.*, (1), t. III, p. 62; *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXII, p. 113.

éments et pour 1 molécule, $(C^2 + H^2 + O^4) = 90$, est égale à + 197 000 alories (Berthelot). En faisant la somme

$$C.O^2 = 97\,000) + (C.O = 28\,800) + (H^2.O = 58\,200) = 184\,000,$$

n voit que celle-ci est inférieure de 600 calories à la chaleur de formation de l'acide oxalique *solide*. Cette différence tient-elle uniquement à la chaleur latente de vaporisation? C'est ce qu'il est difficile de écider.

L'hydratation de l'acide oxalique sec, avec formation de $C^2H^2O^4 + 2H^2O$, *dégage* 3800 calories (Berthelot).

Une molécule d'acide oxalique sec *absorbe*, en se dissolvant dans 200 molécules d'eau, 2290 calories à 21°; une molécule d'acide oxalique cristallisé *absorbe*, en se dissolvant dans 200 molécules d'eau, 8490 calories.

L'acide oxalique est assez soluble dans l'alcool.

Ses caractères chimiques les plus tranchés dérivent de la facilité avec laquelle il s'oxyde, sous l'influence de l'oxygène naissant, en donnant comme produits uniques de l'acide carbonique et de l'eau. En présence de l'eau, il est oxydé par les acides et les peroxydes métalliques, acides chromique, manganique, permanganique, vanadique, peroxydes de plomb et de manganèse, par le chlore, l'acide hypochloreux, le brome, les sels d'or et de platine, par l'oxygène libre en présence du noir de platine, par l'ozone.

L'hydrate de potasse fondu agit également comme oxydant et dégage de l'hydrogène :

$$C^2H^2O^4 + 4(KHO) = 2(CO^2K^2O) + 2H^2O + H^2.$$

Par réduction, au moyen de l'hydrogène naissant, il perd de l'oxygène et fixe ou non de l'hydrogène; les produits obtenus, acides glycollique $C^2H^4O^3$, glyoxylique $C^2H^2O^3$, acétique $C^2H^4O^2$, seront étudiés en chimie organique. Pour arriver à ce résultat, on ajoute 1 partie d'acide sulfurique à une solution à 10 pour 100 d'acide oxalique, et l'on introduit peu à peu de la poudre de zinc dans la liqueur bouillante.

L'acide oxalique est le terme le plus simple d'une série d'acides dont la formule générale est $C^nH^{2n-2}O^4$; il est assez énergique, bibasique et forme des oxalates neutres $C^2O^3.M^2O + xAq$, des oxalates acides ou bioxalates $C^2O^3.MHO + xAq$, et enfin des quadroxalates, que l'on peut envisager comme des combinaisons d'acide oxalique et de bioxalate, $C^2H^2O^4.C^2HMO^4 + xAq$. Les oxalates neutres sont généralement insolubles, excepté ceux à base d'alcali.

Les solutions d'acide oxalique sont vénéneuses; introduites dans l'éco-

nomie, elles provoquent la mort avec des symptômes qui rappellent ceux de l'asphyxie par l'oxyde de carbone.

Usages. — L'acide oxalique a reçu des applications assez importantes dans diverses opérations de teinture et d'impression. Dans les laboratoires, il sert fréquemment comme réactif, notamment pour les sels de chaux.

Analyse. — L'acide oxalique est toujours assez facile à reconnaître et à isoler, grâce à l'insolubilité de son sel de chaux dans l'eau et dans l'acide acétique, et grâce aux réactions décomposantes et oxydantes, provoquées par l'acide sulfurique concentré et chaud et par les sels d'or.

On le dose, soit en pesant l'oxalate de chaux précipité, soit au moyen d'une liqueur titrée de permanganate, qui agit en solution acide ou alcaline.

Acides rhodizonique et croconique.

Nous avons vu, page 472, que l'oxyde de carbone s'unit au potassium en donnant d'abord une masse cristalline grise $\text{C}\,\text{O}\,\text{K}^2$, puis une masse rouge contenant x ($\text{C}\,\text{O}\,\text{K}$). Brodie envisage cette dernière comme un mélange de potasse anhydre et d'un sel rouge particulier, le rhodizonate de potasse. On aurait d'après lui

$$10\,(\text{C}\,\text{K}\,\text{O}) = 2\,(\text{K}^2\text{O}) + \underset{\text{Rhodizonate de potasse.}}{\text{C}^{10}\text{O}^8\text{K}^6}.$$

Au moyen de l'alcool absolu qui développe beaucoup de chaleur, sans dégagement de gaz, on enlève la potasse qui se dissout, tandis qu'il reste une poudre rouge, insoluble, de rhodizonate. Celui-ci, abandonné au contact de l'air humide, se dédouble en croconate et en hydrate de potasse :

$$\text{C}^{10}\text{O}^8\text{K}^6 + \text{O}^3 + \text{H}^2\text{O} = 2\,(\text{C}^5\text{K}^2\text{O}^5) + 2\,(\text{K}\,\text{H}\,\text{O}).$$

Berzélius et Wœhler avaient étudié un sel rouge analogue, mais de composition différente, que l'on peut obtenir en traitant convenablement la masse noire formée pendant la préparation du potassium par la méthode de Brunner. Il est également désigné sous le nom de rhodizonate. La poudre noire est séparée du potassium par lévigation avec de l'huile de naphte, exprimée et soumise à des lavages répétés, d'abord avec de l'alcool concentré, puis avec de l'alcool faible, auquel on ajoute finalement de l'acide acétique. On continue jusqu'à ce que les solutions de moins en moins alcalines deviennent incolores. Il reste une poudre rouge-cochenille, contenant un peu de charbon très divisé, qui

se dissout lentement dans 150 parties d'eau froide et plus facilement dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool; séchée à 130°, elle contient $C^5H^2K^2O^6$ et ne diffère du croconate que par 1 molécule d'eau :

$$\underset{\text{Rhodizonate.}}{C^5H^2K^2O^6} = H^2O + \underset{\text{Croconate.}}{C^5K^2O^5}.$$

La transformation du rhodizonate en croconate s'effectue pendant l'évaporation d'une solution aqueuse en présence d'un excès d'alcali.

Il est évident, d'après cela, que les deux rhodizonates ne sont pas identiques. Le rhodizonate de la masse noire représente un état intermédiaire entre le sel de Brodie et le croconate; on peut, en effet, admettre qu'il se forme aux dépens du sel de Brodie, d'après l'équation

$$C^{10}K^6O^8 + O^3 + 3H^2O = 2(C^5H^2K^2O^6) + 2KHO.$$

Le rhodizonate $C^5H^2K^2O^6$ se conserve à l'air sans altération et se dissout dans l'eau sans rendre le liquide alcalin.

D'après les recherches de Lerch (*Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CXXIV, p. 20), les acides rhodizonique et croconique ne sont que des termes isolés de toute une série d'acides dérivant les uns des autres par des transformations régulières.

La combinaison de Brodie, $n(CO K)$, formée par l'oxyde de carbone et le potassium, étant traitée par l'acide chlorhydrique avant toute altération, donnerait un acide cristallisable en aiguilles blanches :

$C^{10}O^{10}H^{10}$, acide trihydrocarboxylique.

Le même produit, $n(CO K)$, soumis préalablement à l'action de l'alcool, fournirait, après décomposition par l'acide chlorhydrique, un second acide cristallisant en aiguilles noires :

$C^{10}O^{10}H^8$, acide dihydrocarboxylique.

Si pendant le traitement alcoolique on laisse intervenir l'air, l'acide chlorhydrique sépare des cristaux rouge-grenat :

$C^{10}O^{10}H^6$, acide hydrocarboxylique.

Enfin, lorsque la masse est devenue complètement rouge par le contact de l'air, elle renferme des sels de potasse ayant pour formules

$C^{10}O^{10}K^4$ et $C^{10}O^{10}H^5K$, carboxylates de potassium,

d'où l'on ne peut séparer que de l'acide rhodizonique :

$$\mathrm{C^5O^6H^4},$$

sous la forme de beaux prismes incolores. L'acide rhodizonique prend naissance par suite d'un dédoublement représenté par l'équation

$$\mathrm{C^{10}O^{10}H^4 + 2\,H^2O = 2\,(C^5O^6H^4)}.$$

L'acide rhodizonique obtenu par le dédoublement de l'acide carboxylique, au moment où il est mis en liberté par l'action de l'acide chlorhydrique sur le carboxylate de potasse, forme de longs prismes rhomboïdaux incolores, durs et transparents, solubles dans l'eau et dans l'alcool. La solution est acide et devient jaune quand elle est chaude. Les cristaux noircissent à 100° en perdant de l'eau. Séchés dans le vide, ils contiennent

$$\mathrm{C^5H^4O^6 + H^2O}.$$

Séchés à 100°, leur composition répond à la formule

$$\mathrm{C^5H^4O^6}.$$

Les sels sont rouges et prennent naissance par l'oxydation des trihydrocarboxylates, des bihydrocarboxylates et des hydrocarboxylates, oxydation accompagnée d'un départ de potasse, d'un dédoublement et d'une fixation d'eau :

$$\underset{\text{Trihydrocarboxylate.}}{\mathrm{C^{10}O^{10}K^{10}}} + \mathrm{O^3 + 2\,H^2O + Aq} = \underset{\text{Rhodizonate.}}{\mathrm{2\,(C^5H^2K^2O^6)}} + \mathrm{3\,K^2O\,Aq}.$$

Pour séparer l'acide du sel de potasse, on traite celui-ci par une solution alcoolique d'acide sulfurique, en quantité suffisante pour séparer toute la potasse sous la forme de sel de potasse insoluble dans l'alcool.

L'*acide croconique*, $\mathrm{C^5H^2O^5}$, résulte de la déshydratation de l'acide rhodizonique ou plutôt du rhodizonate de potasse,

$$\mathrm{C^5H^2K^2O^6 = H^2O + C^5K^2O^5},$$

ou du dédoublement de l'acide carboxylique,

$$\mathrm{C^{10}O^{10}H^4 = 2\,(C^5H^2O^5)}.$$

On l'isole de son sel de potassium par la même méthode que l'acide rhodizonique. Il cristallise par l'évaporation de sa solution alcoolique en prismes orangés, transparents, ou en feuilles et en cristaux grenus,

jaune de soufre, contenant 3 molécules d'eau de cristallisation. Avec l'acide iodhydrique à 100°, il fixe de l'hydrogène, en donnant l'acide hydrocroconique, $C^5H^4O^5$.

Combinaisons oxygénées du graphite.

La variété graphitoïde du carbone, oxydée par voie humide, fournit des composés d'une nature toute spéciale, qu'on ne peut obtenir avec aucune autre modification.

Ils ont été découverts par Brodie (*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t, LIX, p. 466), et étudiés plus tard par Gottschalk (*Journ. für prak. Chemie*, t. XCV, p. 321, (1865), par M. Berthelot (*Bulletin de la Soc. chim.*, (2), t. XII, p. 8), et par Stingl (*Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, t. VI, p. 391).

Dans ses expériences, Brodie s'est principalement servi du graphite lamelleux de Ceylan, purifié par ébullition avec des acides et par fusion au creuset d'argent avec de l'hydrate de potasse. Le produit ainsi traité et bien lavé renfermait 99.96 pour 100 de carbone. Une certaine quantité de ce graphite est mélangée intimement avec trois fois son poids de chlorate de potasse; la masse étant placée dans une cornue, on y ajoute assez d'acide azotique concentré pour liquéfier le tout et l'on chauffe au bain-marie à 60°, pendant trois à quatre jours, tant qu'il se dégage des vapeurs jaunes. La matière est ensuite versée dans une grande quantité d'eau, lavée par décantation, séchée au bain-marie et traitée de nouveau avec les mêmes proportions de chlorate et d'acide azotique. On réitère ces opérations tant que le produit change d'aspect, ce qui exige ordinairement quatre traitements successifs. Enfin on dessèche dans le vide, puis à 100°. L'oxydation du graphite est singulièrement activée par la lumière directe du soleil.

Gottschalk ajoute à 1 partie de graphite purifié 3 parties de chlorate de potasse. Le mélange est introduit dans un ballon que l'on refroidit avec de la glace; on verse ensuite l'acide azotique par petites portions et l'on chauffe au bain-marie à 70°. Après décantation, on purifie le résidu en le reprenant par l'acide azotique à 30° Baumé, l'excès de celui-ci est expulsé par une douce chaleur, on lave à l'alcool, puis à l'éther, et enfin on chauffe au bain-marie. Cette purification est plus rapide que celle de Brodie.

M. Berthelot prescrit de mélanger le graphite avec 5 fois son poids de chlorate, d'incorporer peu à peu à la masse de l'acide azotique fumant, de façon à former une pâte. On abandonne le tout dans une petite fiole ouverte pendant quelques heures; puis on chauffe vers 50 à 60° pendant 3 à 4 jours sans interruption. Au bout de ce temps, on

étend la masse avec de l'eau et on lave par décantation avec de l'eau tiède. La même opération doit être répétée plusieurs fois (4 à 6 fois). Brodie décrit son produit d'oxydation, sous le nom d'acide graphitique, comme un corps jaune clair, formé par de petites lamelles transparentes, trop petites et trop minces pour pouvoir être mesurées. Les cristaux paraissent appartenir au système du prisme rhomboïdal droit ou oblique. Au microscope polarisant, ils montrent les plus belles couleurs.

Lorsqu'on le dessèche, même à la température ordinaire, il s'agglomère en plaques brunes, amorphes, tenaces, dans lesquelles la structure primitive a disparu. Pour la faire renaître il est nécessaire de traiter à nouveau avec le mélange de chlorate de potasse et d'acide azotique.

L'acide graphitique est insoluble dans tous les dissolvants neutres, alcalins ou acides. Le nom d'acide semble donc impropre. Cependant, d'après Brodie et Gottschalk, l'insolubilité dans l'eau et dans l'alcool ne serait absolue qu'en présence des sels. Déposé humide sur du papier de tournesol bleu, il le rougit légèrement. Il se combine sans se dissoudre avec les alcalis. L'ammoniaque étendue le transforme en gelée, sans le dissoudre; les acides le séparent de cette combinaison sous la forme d'une masse gélatineuse que la dessiccation convertit en une substance jaune et spongieuse.

L'acide graphitique paraît se combiner en deux proportions avec la baryte. Ces sels sont hygroscopiques et détonent avec plus de violence que l'acide lui-même.

Les solutions alcalines colorent l'acide presque en noir à chaud.

L'acide graphitique traité par la potasse et lavé à l'eau donne d'abord un liquide incolore, mais qui brunit bientôt. Le résidu sur le filtre augmente beaucoup de volume et retient 11 à 12 pour 100 d'alcali. Le liquide brun filtré, neutralisé par l'acide acétique et porté à l'ébullition, redevient alcalin et dépose des flocons bruns. Ces faits ne laissent aucun doute sur la nature acide de l'acide graphitique.

L'acide graphitique se décompose par la chaleur vers 250° avec une forte explosion et en devenant incandescent; on obtient un résidu noir, ayant l'aspect du charbon très divisé, contenant encore de l'hydrogène et de l'oxygène (*oxyde pyrographitique*). Le mélange oxydant de chlorate et d'acide nitrique dissout presque entièrement ce corps, à la manière des carbones amorphes, en ne régénérant que très peu d'acide graphitique.

Pour décomposer sans perte l'acide graphitique par la chaleur, il convient de le mélanger à un liquide (carburés d'hydrogène) à point d'ébullition plus élevé que 250°. Entre 100 et 200° il se dégage de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique et le carbure se colore en rouge, par suite de la dissolution d'une petite quantité de produits de décomposition.

La lumière altère également et noircit l'acide graphitique.

Les agents réducteurs décomposent facilement l'acide graphitique. Ses cristaux humectés avec une solution de sulfure ammonique font entendre une crépitation particulière et se changent en une substance ayant l'aspect et l'éclat du graphite. Une solution acide et bouillante de chlorure cuivreux ou de chlorure stanneux leur fait éprouver la même altération.

L'acide graphitique chauffé pendant plusieurs heures à 280° avec 80 parties d'acide iodhydrique d'une densité égale à 2,0 se convertit en un composé brun, amorphe, cohérent, insoluble dans tous les dissolvants et plus riche en hydrogène; en même temps il se produit un notable volume d'hydrogène. Ce corps (*oxyde hydrographitique*) ne déflagre plus et ne se boursoufle pas en se décomposant sous l'influence de la chaleur. Avec le mélange oxydant d'acide azotique et de chlorate de potasse il reproduit l'acide graphitique primitif.

Les analyses de Brodie conduisent à la formule $C^{11}H^4O^5$. Gottschalk dit que ce n'est pas là le dernier terme de l'oxydation et qu'en poursuivant l'action du mélange oxydant, on peut arriver à une substance homogène, jaune, formée de lamelles transparentes et renfermant $C^{11}H^4O^6$.

L'oxyde pyrographitique obtenu en chauffant longtemps (14 heures) l'acide dans de l'huile de naphte lourde, vers 200°, constitue environ les 65 centièmes du produit primitif. Sa composition est représentée par la formule $C^{22}H^8O^4$. Si l'on maintient ce corps à 250°, il perd encore de l'eau et se change en un produit dont la composition correspond à la formule $C^{66}H^4O^{11}$:

$$3\,(C^{22}H^2O^4) = C^{66}H^4O^{11} + H^2O.$$

M. Berthelot a signalé quelques différences de propriétés entre les acides graphitiques de diverses provenances; elles ont été indiquées en partie à l'occasion du carbone (voyez t. I, p. 526).

L'oxyde hydrographitique préparé avec l'acide graphitique de la fonte et l'acide iodhydrique conserve la propriété de se détruire avec boursouflement sous l'influence de la chaleur; oxydé, il reproduit l'acide graphitique de la fonte, avec ses caractères propres.

L'oxyde hydrographitique dérivé de l'acide du graphite électrique ne se décompose pas avec boursouflement. Oxydé, il reproduit l'acide graphitique pulvérulent et de teinte marron.

Stingl a observé de son côté que les graphites pulvérulents de Bohême ou de Styrie fournissent un acide graphitique en poudre amorphe, jaune, se décomposant par la chaleur en un produit noir très colorant.

Brodie admet que le carbone graphite entre dans l'acide graphitique avec un poids atomique distinct de celui qui correspond aux autres

[illegible] de carbone. Celui qui vérifie le mieux la loi de Dulong et Petit [illegible] $55 \times 0,0181 = 0,6$ environ : en représentant ce poids atomique par le symbole $Gr = 55$, l'acide graphitique $C^{11}H^{4}O^{5}$ devient [illegible] les deux oxydes pyrographitiques $C^{22}H^{2}O^{3}$, $C^{44}H^{4}O^{11}$ s'écrivent [illegible].

Chlorures de carbone.

Le chlore et le carbone ne s'unissent pas directement. Les combinaisons de ces deux éléments résultent de substitutions totales du chlore à l'hydrogène [illegible] dans les carbures d'hydrogène ou dans le [illegible]. D'une manière générale, on peut prévoir, d'après [illegible] des degrés d'atomicité du chlore et de l'hydrogène, qu'à chaque [illegible] correspond un chlorure de carbone $C^{n}Cl^{2n+1-p}$. La liste des chlorures de carbone obtenus jusqu'à présent n'est cependant pas aussi complète que celle des carbures d'hydrogène.

L'[illegible] de la tétratomicité du carbone et de la saturation se révèle dans cette classe de composés avec autant de netteté que pour les [illegible]. Ainsi les chlorures CCl^{4}, $C^{2}Cl^{4}$, etc., se comportent comme des corps simples, tandis que $C^{2}Cl^{4}$, $C^{2}Cl^{2}$ sont susceptibles de fixer [illegible] du chlore.

Si certains carbures sont transformables en dérivés chlorés plus [illegible] en chlorures, par l'action du chlore [illegible] dans des conditions spéciales de température et de [illegible] [illegible] dans certains cas la transformation [illegible] l'hydrogène et le vapeurs de tétrachlorure [illegible] à travers un tube chauffé au rouge naissant [illegible] du gaz des marais ainsi que du sesquichlorure [illegible]. Les deux réactions sont fondées sur les affinités du chlore [illegible]. L'hydrogène naissant agit d'une façon analogue ; le [illegible] traité par un mélange d'acide chlorhydrique et le [illegible] en chloroforme et en chlorure de méthyle chloré :

$$CCl^{4} + H^{2} = CHCl^{3} + CH^{3}Cl.$$

Nous ne parlerons pour le moment que des chlorures correspondant aux carbures les plus simples, à 1 et à 2 atomes de carbone, qui ont été étudiés plus complètement. Ils sont au nombre de quatre, savoir :

Le perchlorure ou tétrachlorure de carbone . .	CCl^{4}.
Le bichlorure ou éthylène perchloré	$C^{2}Cl^{4}$.
Le sesquichlorure de carbone.	$C^{2}Cl^{6}$.
L'acétylène bichloré.	$C^{2}Cl^{2}$.

Le premier peut être envisagé comme correspondant à CH^4 (formène), ec substitution de Cl^4 à H^4; on peut aussi le dériver de CO^2 ou CS^2 (acide carbonique et sulfure de carbone), par substitution de H^2 à O^2 ou à S^2. Des réactions très nettes justifient ces relations. On répare le tétrachlorure par l'action progressive et poussée à la limite u chlore sur le formène et par l'action du chlore sur le sulfure de rbone. Le tétrachlorure chauffé avec de l'eau en vase clos vers 150° u mieux avec de l'hydrate de potasse se change en acide chlorhydrique en acide carbonique :

$$CCl^4 + 2H^2O = 4ClH + CO^2,$$
$$CCl^4 + 4(KHO) = 4ClK + CO^2 + 2H^2O.$$

La transformation s'effectue en deux temps, du moins avec l'eau. On tient, au début, de l'oxychlorure de carbone :

$$CCl^4 + H^2O = 2ClH + COCl^2.$$

Le sesquichlorure de carbone résulte de l'action ultime du chlore r le chlorure d'éthyle, qui dérive lui-même de l'hydrure d'éthyle par bstitution chlorée. Il peut être envisagé comme de l'acide oxalique hydre C^2O^3 dont les 3 atomes d'oxygène seraient remplacés par atomes équivalents de chlore. En effet, Geuther a montré que ce rps chauffé vers 220° avec de l'hydrate de potasse (1 molécule du emier pour 8 molécules du second) se change nettement en chlorure potassium et en oxalate :

$$C^2Cl^6 + 8KHO = 6ClK + C^2O^5K^2O + 4H^2O.$$

Des réactions très simples relient le sesquichlorure au bichlorure Cl^4. Ce dernier, qui représente l'éthylène perchloré, peut comme l'éthy- ne lui-même fixer directement par addition 2 atomes de chlore :

$$C^2Cl^4 + Cl^2 = C^2Cl^6;$$

ciproquement, le sesquichlorure se décompose facilement, sous l'in- ence de la chaleur, en donnant $C^2Cl^4 + Cl^2$.

Le perchlorure CCl^4 est lui-même altéré sous l'influence d'une mpérature rouge; il perd du chlore et les résidus s'ajoutent pour rmer l'éthylène perchloré ou dichlorure de carbone et le sesquichlo- re qui apparaissent simultanément :

$$2(CCl^4) = C^2Cl^4 + Cl^4,$$
$$2(CCl^4) = C^2Cl^6 + Cl^2.$$

Le dichlorure C^2Cl^4 chauffé à 200° avec 6 molécules de potasse hydratée donne une réaction analogue à celle du sesquichlorure; mais comme il manque 2 atomes du chlore pour que le dédoublement soit net, on voit se dégager une quantité complémentaire d'hydrogène

$$C^2Cl^4 + 6KH\Theta = C^2\Theta^3K^2\Theta + 4ClK + 2H^2\Theta + H^2.$$

Tétrachlorure de carbone, perchlorure, perchlorométhane, CCl^4. — Il se présente sous la forme d'un liquide incolore, assez mobile, d'une odeur éthérée et chloroformique, bouillant à 75°,5 (Hagen) sous une pression de 739 millimètres et à 78°,1 sous une pression de 0m,7483. Sa densité est égale à 1,6298 à 0°, 1,5947 à 20°. La densité de vapeur, 5,24 à 5,33, correspond à 2 volumes, pour la formule CCl^4. Son indice de réfraction pour la raie rouge est égal à 1,45789.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool absolu et dans l'éther.

De toutes les méthodes de préparation, action du chlore sur le chloroforme sous l'influence de la lumière solaire, action du chlore sur la vapeur de sulfure de carbone, action du chlore naissant sur le sulfure de carbone, la dernière est la plus avantageuse.

Le sulfure de carbone se chlorure facilement lorsqu'on le met en présence soit du perchlorure d'antimoine, soit du trichlorure d'iode. Ces deux corps perdent, comme on le sait, très aisément 2 atomes de chlore.

En dirigeant un courant continu de chlore sec dans du sulfure de carbone additionné d'un peu de trichlorure d'antimoine ou d'iode, on transforme la totalité du liquide en un mélange de chlorure de soufre et de perchlorure de carbone. L'expérience se fait dans une cornue communiquant avec un ballon récipient refroidi. Comme le volume du liquide augmente beaucoup par le fait de l'absorption du chlore, il faut avoir soin de ne remplir la cornue qu'à moitié et de refroidir si la température tend à trop s'élever. Il est bon aussi de faire arriver le gaz par un tube un peu gros et susceptible d'être débouché rapidement s'il s'obstruait par dépôt de cristaux d'une combinaison de chlorure d'antimoine et de chlorure de soufre.

Quand le chlore cesse d'être absorbé, on distille au bain-marie; le liquide distillé est agité avec de l'eau alcaline, traité par une solution alcoolique de potasse[1] qui le dissout et reprécipité par l'eau; enfin il est séché et rectifié au thermomètre. On recueille ce qui passe à 75°,5. La quantité de produit que l'on obtient dans un temps donné dépend

1. La potasse alcoolique sert à éliminer les dernières traces de sulfure de carbone non altéré.

uniquement de la vitesse du courant de chlore, ce dernier étant instantanément absorbé.

Aux réactions déjà signalées plus haut nous ajouterons les suivantes :

Le tétrachlorure a une tendance marquée à échanger la moitié de son chlore contre de l'oxygène, en formant de l'oxychlorure de carbone. Cet effet se produit lorsqu'on le chauffe en vase clos vers 150° avec certains oxydes, tels que l'oxyde de zinc, et, à une température peu élevée, sous l'influence de certains acides anhydres, acides sulfurique et phosphorique anhydres, acides qui se convertissent eux-mêmes en oxychlorures :

$$S^2O^6 + CCl^4 = S^2O^5Cl^2 + CCl^2O,$$
$$Ph^2O^5 + 3CCl^4 = 2(PhCl^2O) + 3CCl^2O.$$

De l'amalgame de sodium abandonné pendant quelques mois, à la température ordinaire, en contact avec un excès de perchlorure de carbone, a perdu tout son métal alcalin, qui s'est trouvé converti en chlorure mélangé à une matière charbonneuse noire. Le perchlorure décanté contenait beaucoup de sesquichlorure de carbone. Le tétrachlorure étendu de 2 fois son volume d'éther et chauffé avec de l'éthylate de soude sec (C^2H^5NaO) donne du chlorure de sodium et des corps bruns exempts de chlore contenant 60,8 à 63,0 pour 100 de carbone et 6,2 à 7,2 pour 100 d'hydrogène.

Le tétrachlorure sert dans certaines réactions comme dissolvant et comme milieu inactif au sein duquel on fait agir le chlore ou le brome.

Sesquichlorure, C^2Cl^6. — Il se présente sous la forme de cristaux incolores du système rhomboïdal droit, d'une odeur fortement camphrée ; il fond à 100°, se volatilise à 182-183°, mais se sublime déjà à la température ordinaire. Il est insoluble dans l'eau, soluble, surtout à chaud, dans l'alcool et dans l'éther.

Il prend naissance par l'action convenablement dirigée du chlore sur les dérivés chlorés de l'éthylène (voyez *Éthylène*) et du chlorure d'éthylène (voyez ce mot, t. III).

M. Damoiseau a proposé de préparer industriellement le sesquichlorure de carbone en faisant passer un mélange de chlore et de chlorure d'éthyle ou de vapeurs de liqueur des Hollandais à travers une colonne de noir animal lavé portée à une température de 300 à 400°. L'influence du corps poreux et d'une température convenable remplace celle de la lumière.

On l'obtient encore par la décomposition sèche du perchlorure de carbone avec ou sans le concours de l'hydrogène. Lorsqu'on fait passer lentement la vapeur du perchlorure à travers un long tube chauffé au rouge et rempli de charbon, les produits condensés à l'autre extrémité

constituent un mélange de sesquichlorure, de bichlorure, de chlore libre et de perchlorure. On les expose quelque temps à la lumière pour favoriser la combinaison du bichlorure avec le chlore, puis on distille jusque vers 160°. Le résidu est purifié par cristallisation dans l'alcool ou par sublimation dans un courant de vapeur d'eau (Regnault).

Le chlorure d'acétyle chauffé entre 180 et 210° avec 4 molécules de perchlorure de phosphore se change en sesquichlorure[1] :

$$C^2H^3OCl + 4(PhCl^5) = PhCl^3O + 3PhCl^5 + C^2Cl^6 + 3ClH.$$

Dans l'action du chlore sur l'acide butyrique on obtient également du sesquichlorure.

A 100° il réagit sur l'acide sulfurique anhydre avec production d'un oxychlorure C^2Cl^4O :

$$C^2Cl^6 + 2SO^3 = S^2O^5Cl^2 + C^2Cl^4O.$$

L'hydrate de potasse en solution alcoolique le transforme en oxalate (voyez plus haut) ; mais cette réaction ultime est précédée par la formation d'un sel dont la composition est probablement représentée par la formule $C^2Cl^5(KO)$:

$$C^2Cl^6 + 2KHO = ClK + C^2Cl^5(KO) + H^2O.$$

Le sesquichlorure de carbone intervient dans la préparation de certaines couleurs d'aniline.

Dichlorure de carbone, C^2Cl^4, ou *éthylène perchloré*. — Il prend généralement naissance par la déchloruration partielle du sesquichlorure, soit par la chaleur, soit par l'action d'une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium :

$$C^2Cl^6 = Cl^2 + C^2Cl^4,$$
$$C^2Cl^6 + 2SKH = 2ClK + C^2Cl^4 + SH^2 + S.$$

C'est un liquide incolore, mobile, d'une densité égale à 1,619 à 20°, bouillant à 116°,7, non solidifiable à —18°.

Sous l'influence de la lumière, il s'unit au chlore et régénère le sesquichlorure. L'acide sulfurique anhydre agit sur lui à froid en donnant de l'acide sulfureux et de l'oxychlorure C^2Cl^4O :

$$C^2Cl^4 + SO^3 = C^2Cl^4O + SO^2.$$

1. On ajoute en deux fois le perchlorure nécessaire à la réaction et l'on ouvre de temps en temps les tubes pour laisser partir l'acide chlorhydrique.

Acétylène perchloré ou protochlorure de carbone. C^2Cl^2. — Nous avons vu (p. 155) que dans les conditions dans lesquelles pourrait se produire ce corps on n'obtient que son polymère tricondensé, $3(C^2Cl^2)$, la benzine hexachlorée (voyez *Benzine*).

Bromures de carbone.

Aux trois chlorures de carbone correspondent des bromures de formules parallèles, qui prennent naissance dans des conditions analogues. Cependant la substitution du brome à l'hydrogène est généralement moins facile à effectuer; de là la nécessité d'opérer en vase clos, à des températures souvent élevées.

Tétrabromure, CBr^4. — Il est solide, cristallisé en lames blanches et brillantes, fusibles à 90°; d'une odeur éthérée et d'une saveur douceâtre, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther, le sulfure de carbone, la benzine et le pétrole, soluble dans l'alcool bouillant.

On l'obtient par l'action du brome sur le sulfure de carbone. Les deux corps ne réagissent pas ou ne réagissent que très faiblement lorsqu'on fait passer leur vapeur à travers un tube chauffé au rouge, tandis qu'un mélange de sulfure de carbone, de brome et d'un peu d'iode ou de tribromure d'antimoine porté à 150° pendant 48 heures fournit facilement le produit. On emploie : 2 parties de sulfure, 14 parties de brome sec et 3 parties d'iode que l'on peut remplacer par 8 parties de tribromure d'antimoine, en ne chauffant qu'à 100°. Le contenu des tubes est lavé, neutralisé par du carbonate de soude et distillé jusqu'à ce qu'il ne passe plus de tétrabromure avec la vapeur d'eau.

On obtient des résultats analogues en chauffant pendant 24 heures à 150-160° 2 parties de formène tribromé (bromoforme $CHBr^3$), 3 parties de brome et 1 partie d'iode. Les tubes sont ouverts de temps en temps pour laisser échapper l'acide bromhydrique.

Un mélange de bromoforme et de brome exposé à la lumière, au contact d'une lessive alcaline ou de l'eau seule, fournit également du tétrabromure.

La potasse alcoolique ou plus lentement la potasse aqueuse le convertissent en carbonate et en bromure. L'ensemble de ses réactions chimiques le rapproche du perchlorure de carbone.

Tribromure de carbone, C^2Br^6. — Ce corps cristallise par évaporation lente de sa solution dans le sulfure de carbone en gros cristaux, durs et transparents, dérivés du prisme rhomboïdal droit. Il est [illegible] soluble dans l'alcool et dans l'éther même bouillants. Vers 200-2[illegible] il se décompose sans fusion préalable en brome et en dibromure :

$$C^2Br^6 = C^2Br^4 + Br^2,$$

qui peut se recombiner avec le brome à 100° et régénérer le tribromure. M. Reboul a obtenu le tribromure par l'action directe du brome sur l'éthylène tribromé C^2HBr^3 ou sur un mélange d'éthylène tribromé et d'éthylène bibromé. On chauffe le mélange additionné de brome et d'eau en vase clos à 100°, pendant 15 à 20 heures, ou moins longtemps à 180°. A la fin de l'expérience, il s'est formé des cristaux au fond du tube.

Dibromure de carbone, C^2Br^4. — Il se précipite à l'état de paillettes cristallines blanches et opaques, grasses au toucher, fusibles à 50°. A 100° il se volatilise. Ce corps est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau. Les principales circonstances de sa formation sont : 1° l'action d'une solution alcoolique de potasse sur le bromure d'éthylène tribromé ; 2° l'action du brome sur l'alcool :

$$C^2H^6O + Br^3 = H^2O + 4BrH + C^2Br^4.$$

Chlorobromure de carbone, $C^2Cl^4Br^2$. — L'éthylène perchloré se combine directement avec 2 atomes de brome, sous l'influence de la lumière solaire, et donne des cristaux appartenant au système du prisme rectangulaire droit.

Iodures de carbone.

D'après M. Gustavson, si l'on ajoute goutte à goutte du tétrachlorure de carbone mélangé à son propre volume de sulfure de carbone à une solution saturée d'iodure d'aluminium dans le sulfure de carbone, il se produit une masse solide. Celle-ci, séparée du sulfure par décantation et traitée par l'eau, laisse de gros cristaux de *tétraiodure de carbone*, CI^4, insolubles dans l'eau et que le chlore convertit en tétrachlorure.

Oxychlorures de carbone.

Parmi les termes simples dérivés du carbone, contenant 1 et 2 atomes de cet élément, on connaît des oxychlorures qui se rattachent aux carbures et aux chlorures de carbone étudiés, ainsi qu'aux acides oxygénés correspondants.

L'un $COCl^2$, connu sous les noms de *phosgène*, d'*oxychlorure de carbone*, peut être envisagé comme de l'acide carbonique avec substitution de Cl^2 à O, ou comme du tétrachlorure de carbone avec substitution de O à Cl^2.

Les deux réactions suivantes, qui sont très nettes, justifient ces rapprochements :

$$COCl^2 + H^2O = 2ClH + CO^2,$$
$$CCl^4 + S^2O^6 = CCl^2O + S^2O^5Cl^2.$$

L'autre dérive d'une façon analogue du trichlorure ou de l'acide oxalique anhydre :

$$\mathrm{C^2Cl^4O + 6KHO = 4ClK + C^2O^3K^2O + 3H^2O},$$
$$\mathrm{C^2Cl^6 + S^2O^6 = C^2Cl^4O + S^2O^5Cl^2}.$$

Phosgène ou *acide chlorocarbonique*, $\mathrm{CO\,Cl^2}$. — Découvert par Davy, il fut envisagé pendant longtemps comme un gaz ; d'où lui vient le nom de *gaz phosgène*, qui rappelle une des circonstances de sa formation. MM. Emmerling et Lengyel ont montré que l'oxychlorure peut être liquéfié par son passage à travers un tube en U entouré de glace. Il se condense sous la forme d'un fluide mobile, incolore, bouillant vers + 8° et tombant au fond de l'eau avant de se décomposer. Sa vapeur a une odeur très forte, irritante et spéciale ; la densité de sa vapeur est égale à 3,4249.

On a signalé un grand nombre de réactions qui lui donnent naissance.

Un mélange à volumes égaux de chlore et d'oxyde de carbone secs, exposé à la lumière, fournit de la vapeur phosgène avec condensation de la moitié de son volume :

$$\underset{2\ \text{vol.}}{\mathrm{CO}} + \underset{2\ \text{vol.}}{\mathrm{Cl^2}} = \underset{2\ \text{vol.}}{\mathrm{CO\,Cl^2}}.$$

On a utilisé cette synthèse directe, comme moyen d'obtention, en dirigeant lentement à peu près des volumes égaux des deux gaz secs, à travers une série de flacons ou de ballons communiquant les uns avec les autres et exposés à la lumière directe ou diffuse sur une terrasse. La combinaison s'effectue assez vite pour que l'on puisse préparer en un jour 125 grammes de produit liquéfié. On emploie avec avantage un léger excès de chlore, que l'on retient à l'extrémité de l'appareil, avant le tube condensateur, au moyen d'une colonne remplie d'antimoine métallique.

Pour préparer un petit volume de gaz phosgène, on remplit par déplacement une série de flacons d'égale capacité, les uns avec du chlore sec, les autres avec de l'oxyde de carbone, puis on les superpose deux à deux en abouchant les orifices, le flacon à chlore étant au-dessus du flacon à oxyde de carbone, et en entourant avec du suif la surface de séparation des orifices. Après quelques instants, lorsque le mélange est opéré, on sépare les vases, on les bouche et on les expose à la lumière diffuse pendant quelques jours. En ouvrant sur le mercure, celui-ci vient remplir la moitié de la capacité du vase (Berthelot).

La chaleur aidée du concours des corps poreux peut suppléer à l'action de la lumière. Ainsi un mélange de chlore et d'oxyde de carbone

passant sur de l'éponge de platine chauffée à 400° fournit un peu de phosgène.

L'oxyde de carbone réagit sur le perchlorure d'antimoine bouillant :

$$CO + SbCl^5 = COCl^2 + SbCl^3.$$

L'oxydation du chloroforme $CHCl^3$ fournit facilement de l'oxychlorure de carbone :

$$2CHCl^3 + O^3 = 2COCl^2 + H^2O + Cl^2.$$

On emploie 40 parties d'acide sulfurique concentré, 5 parties de bichromate de potasse et 2 parties de chloroforme, et l'on chauffe au bain-marie. Le gaz dégagé est exempt d'oxygène; le chlore est éliminé par de l'antimoine pulvérisé ; le rendement est égal aux deux tiers du rendement théorique (Emmerling et Lengyel).

En chauffant au bain-marie un mélange de tétrachlorure de carbone et d'acide sulfurique anhydre, dans les rapports de CCl^4 à S^2O^6, on obtient beaucoup d'oxychlorure souillé de tétrachlorure.

Le tétrachlorure, chauffé avec certains oxydes, échange également la moitié de son chlore contre de l'oxygène (oxyde de zinc à 200°)

Un mélange de tétrachlorure de carbone et d'oxyde de carbone chauffé à 400°, en présence de la pierre ponce, engendre aussi ce corps. Il en est de même du chlore et de l'oxysulfure de carbone portés ensemble au rouge.

L'oxychlorure de carbone est très soluble dans la benzine, l'acide acétique glacial et la plupart des carbures liquides, d'où on peut le dégager par l'ébullition.

L'eau froide ne dissout la vapeur de phosgène qu'en petite quantité, 1 ou 2 volumes au plus; elle n'agit que très lentement sur elle pour la décomposer.

L'alcool absolu le convertit immédiatement en éther chlorocarbonique :

$$COCl^2 + C^2H^5(HO) = ClH + C^2H^5(COClO).$$

La potasse et l'ammoniaque l'absorbent instantanément; le dernier donne de l'urée ou carbamide.

Le gaz phosgène mis en contact avec du bicarbonate de potasse fournit 3 fois son volume d'acide carbonique, absorbable par la potasse :

$$\underset{2\ \text{vol.}}{COCl^2} + 2(CO^3KH) = \underset{6\ \text{vol.}}{3CO^2} + 2ClK + H^2O.$$

On peut utiliser les différences d'action des dissolvants sur l'oxy-

chlorure pour analyser un mélange gazeux contenant ce corps en présence du chlore, de l'acide chlorhydrique, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, cas qui peut se présenter fréquemment dans les recherches.

Le chlore est éliminé par agitation avec du mercure; au moyen d'une seule goutte d'eau, qui ne dissout qu'un volume insignifiant d'oxychlorure et n'agit chimiquement sur lui que très lentement, on fait disparaître l'acide chlorhydrique.

Avec une goutte d'alcool absolu on sépare l'oxychlorure. Le reste de l'analyse se poursuit comme pour d'autres mélanges gazeux.

Nous verrons plus tard le parti qu'on a tiré de ce corps dans la synthèse organique.

Bisulfure de carbone, $CS^2 = 76$ ou $CS^2 = 38$.

Le bisulfure de carbone est à l'acide sulfocarbonique $CS^2 . H^2S$ ce que l'acide sulfurique anhydre est à l'acide sulfurique monohydraté.

Lampadius, professeur de chimie à Freyberg, observa pour la première fois la formation de ce corps pendant la distillation sèche d'une tourbe pyriteuse (1796). Clément et Désormes le préparèrent en 1802 par l'action du soufre ou du sulfure d'antimoine sur le charbon incandescent. Sa nature et sa composition donnèrent lieu à de nombreux débats, auxquels prirent part, au commencement du siècle, les deux Berthollet, Thénard, Cluzel et Robiquet, Vauquelin. La présence du carbone comme élément constituant fut méconnue pendant assez longtemps, jusqu'à ce que Vauquelin montra que la vapeur du sulfure de carbone dirigée sur du cuivre chauffé au rouge se décompose en donnant du sulfure de cuivre et du charbon. Le sulfure de carbone se forme dans un assez grand nombre de circonstances, comme produit de décomposition de certaines matières carburées et sulfurées, notamment des composés sulfocyaniques; mais on le prépare toujours par la méthode directe de Clément et Désormes, en mettant le soufre et le carbone en présence à une température rouge.

Dans ces conditions il passe à la distillation un produit qui, convenablement purifié, constitue un liquide incolore, d'une odeur éthérée spéciale et qui n'a rien de désagréable, bouillant à 47° et d'une densité égale à 1,293 à 0°, non miscible à l'eau, au fond de laquelle il tombe sous la forme de globules arrondis, sans se dissoudre sensiblement. Il n'a pas encore été solidifié ; son évaporation rapide dans le vide abaisse sa température à — 60° environ. Le sulfure de carbone est très réfringent ; son pouvoir réfringent est égal à 1,645. La densité de vapeur 2,67 correspond à 2 molécules pour la formule $[CS^2]$ ou C^2S^4.

Préparation. — Dans les laboratoires on réalise la formation de petites quantités de sulfure de carbone au moyen d'un tube de porcelaine rempli de charbon, porté au rouge vif dans un fourneau à réverbère légèrement incliné. L'extrémité la plus basse communique avec une allonge et un appareil condensateur convenable, comme le serait un réfrigérant de Liebig. L'orifice supérieur du tube est fermé par un bouchon de liège qu'on enlève de temps à autre pour y introduire des fragments de soufre. Celui-ci fond et coule dans les parties plus chaudes du tube, où il se vaporise et se met en contact avec le charbon incandescent

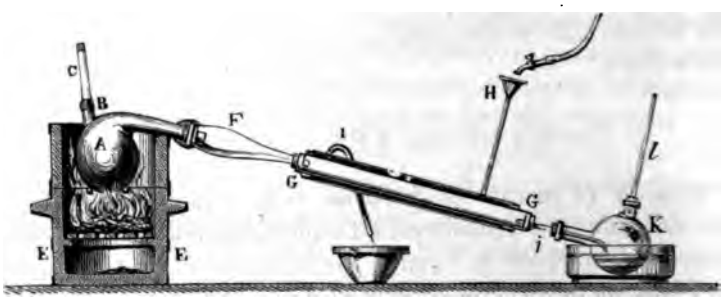


Fig. 134. — Appareil pour la préparation du sulfure de carbone dans les laboratoires.

auquel il se combine. Le sulfure se condense dans le réfrigérant. Le tube en porcelaine peut être remplacé par une cornue en grès tubulée AB, dans laquelle s'engage un tube en porcelaine C, fermé en haut, pour l'introduction du soufre; F, allonge; G, H, I, réfrigérant; *j*, K, *l*, récipient (fig. 134). Cette expérience ne sert plus que de moyen de démonstration, le sulfure de carbone se préparant sur une grande échelle et se trouvant dans le commerce à très bas prix (50 centimes le kilogramme).

L'appareil, tel qu'il fonctionne, près de Paris, dans les usines de M. Deiss, l'un des fabricants qui ont le plus contribué aux progrès de cette industrie, se compose de quatre cylindres verticaux, en argile à creusets de verrerie, vernis intérieurement, de $1^m,80$ de haut sur $0^m,50$ de diamètre, placés dans une seule enveloppe en maçonnerie. La flamme d'un foyer latéral commun les enveloppe et les porte au rouge. A la partie inférieure de chaque cylindre se trouve intérieurement un manchon concentrique d'une hauteur de 15 centimètres, qui porte un disque en terre percé de trous pour supporter le charbon. Le vase producteur est fermé à la partie supérieure par un obturateur luté qui est traversé : 1° par un tube courbé D communiquant avec le condensateur et servant à l'écoulement des vapeurs de sulfure de carbone; 2° par un tube qui plonge au-dessous du faux fond et qui permet l'introduction

du soufre ; 3° par une troisième ouverture plus grande destinée à la charge du charbon, qui s'opère trois fois par jour. Chaque cornue est en relation avec une série indépendante de trois vases cylindriques en tôle ou en zinc ; enfin le dernier vase de chaque série se relie à deux vases communs aux quatre séries. La partie inférieure de ces cylindres est ouverte et à bords échancrés ; elle plonge dans une cuvette plus large contenant de l'eau, dont le niveau dépasse les échancrures. L'espace annulaire entre la cuvette et la cloche est fermé à la partie supérieure par un faux fond dans lequel pénètre un siphon permettant de soutirer le sulfure de carbone. On peut aussi mettre toutes les cuves en communication avec le dernier vase et soutirer le liquide en une fois. Les réfrigérants sont arrosés avec de l'eau.

Les figures 135, 136 et 137, qui montrent l'appareil en plan et en

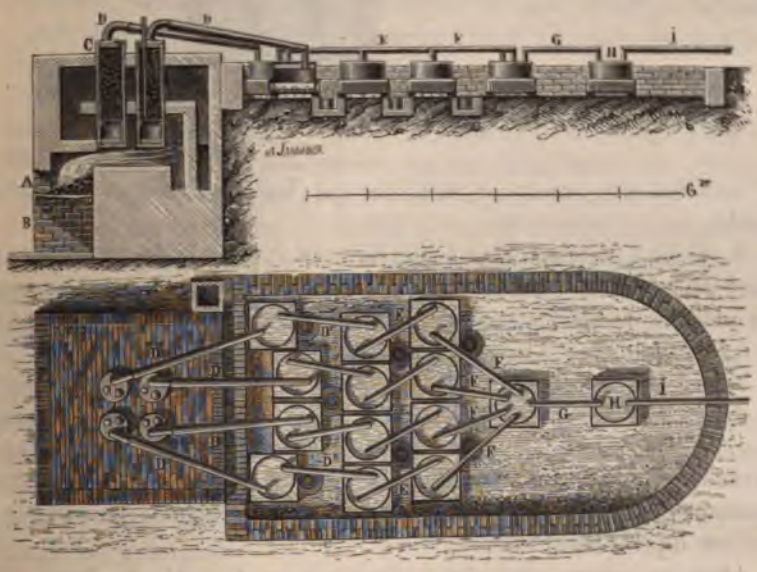


Fig. 135 et 136. — Appareil de M. Deiss pour la fabrication du sulfure de carbone (coupe et plan)

coupe, ainsi que les détails d'un vase condensateur, permettent de comprendre le fonctionnement de l'appareil.

A et B, foyer ; C, vases producteurs ; D, tubes d'échappement ; E, F, G, H, I, condensateurs avec les tubes de communication de la vapeur.

Le sulfure brut est rectifié dans de grandes chaudières en tôle, à fond plat, communiquant par des tubes avec des serpentins verticaux et chauffé à la vapeur par l'intermédiaire de serpentins.

Une batterie de 4 cylindres fonctionnant pendant 6 jours produit 800 kilogrammes de sulfure de carbone, en consommant 1000 kilogrammes de soufre et 300 kilogrammes de braise. La perte est donc encore assez notable.

Malgré la distillation qu'il a subie, le produit commercial n'est pas pur;

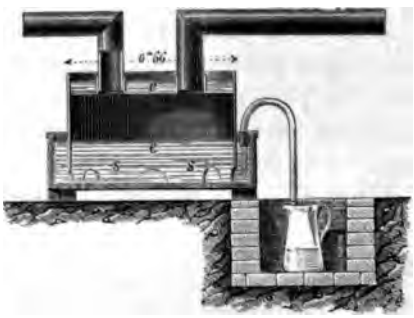


Fig. 157. — Détail du réfrigérant de l'appareil de M. Deiss.

il contient une substance sulfurée qui lui communique son odeur fétide.

M. Cloëz a proposé, pour le purifier, de l'agiter et de le laisser pendant 24 heures en contact avec 1/2 pour 100 de bichlorure de mercure en poudre; le liquide clair décanté est additionné de 2 pour 100 d'un corps gras inodore et distillé avec ménagement.

Propriétés chimiques. — La chaleur de combustion du sulfure de carbone étant inférieure, d'après MM. Favre et Silbermann, à la somme des chaleurs de combustion des éléments, il en résulte que le sulfure de carbone est un composé endothermique. 1 molécule avec le carbone diamant absorbe, pour le sulfure en vapeur, 15 600 calories et pour le sulfure liquide 9200 calories.

Avec le carbone amorphe on aurait pour 1 molécule de gaz une perte de 12 600 calories et pour 1 molécule de liquide une perte de 6200 calories.

Le sulfure de carbone nous offre donc un nouvel exemple d'un composé formé directement avec perte de chaleur. L'état endothermique de ce corps est en relation avec la manière dont il se comporte sous l'influence de la chaleur. M. Berthelot a démontré par une expérience directe que le sulfure de carbone se décompose partiellement à une température inférieure à celle qui est nécessaire pour réaliser sa synthèse.

La décomposition ignée du sulfure de carbone le résout en ses élé-

ments constitutifs, sans production de protosulfure de carbone CS (Sidot). On arrive au même résultat au moyen d'une spirale en platine rendue incandescente par le courant, au sein de la vapeur du sulfure de carbone ; il ne reste à la fin aucun gaz dans l'éprouvette.

Sous l'influence prolongée de la lumière directe du soleil, le sulfure de carbone éprouve une altération progressive ; du soufre se sépare et entre en dissolution dans le sulfure non modifié ; en même temps il se dépose contre les parois du vase une substance brune, amorphe, sans odeur ni saveur, insoluble dans les dissolvants neutres et qui se décompose par la chaleur, vers 210°, en soufre et en carbone. La composition quantitative de ce produit n'est pas encore fixée définitivement ; O. Loew (*Zeitschrift für Chemie*, nouvelle série, t. IV, p. 586) le considère comme un sesquisulfure, C^2S^3 ; Sidot, qui a repris son étude, l'envisage, au contraire, comme du protosulfure (CS). Si cette dernière formule est exacte, il est plus probable que le corps brun amorphe en question est un polymère du protosulfure, x (CS).

L'action des corps simples sur le sulfure de carbone peut se prévoir en tenant compte de sa nature endothermique, de la facilité avec laquelle il se résout, par conséquent, en ses éléments et des affinités des corps simples mis en jeu pour le soufre et pour le carbone.

Il n'y a donc rien d'étonnant de voir la vapeur de sulfure de carbone se comporter comme un fluide élastique, éminemment combustible en présence de l'oxygène.

Le sulfure de carbone est très inflammable ; il brûle avec une flamme bleu pâle ; les produits de la combustion sont l'acide sulfureux, l'acide carbonique et souvent du soufre. Un mélange de sa vapeur et d'air prend feu au contact d'une baguette en verre chauffée à 250° seulement ou d'un charbon incandescent que l'on vient d'éteindre par immersion dans de l'éther sulfurique.

Le gaz oxygène saturé de vapeur de sulfure de carbone constitue un mélange très détonant.

En raison de sa facile combustibilité, il convient de ne manier ce corps en grandes masses qu'avec précaution et loin de toute source de chaleur.

Un mélange de bioxyde d'azote et de vapeur sulfocarbonique brûle avec une belle flamme blanche. M. Sel a construit une lampe pour brûler le sulfure de carbone avec le bioxyde d'azote. La lumière est très riche en rayons chimiques et son intensité est moindre que la lumière du milieu du jour.

A l'examen spectroscopique de cette flamme, Dibbits et Babo Müller n'ont observé qu'un spectre continu, tandis que Vogel a vu un beau spectre primaire du soufre à la base de la flamme, spectre qui n'appa-

rait qu'au moment de l'insufflation du bioxyde d'azote (Vogel, *Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, 1875, p. 96).

Quelques métalloïdes, tels que le soufre, le phosphore et l'iode se dissolvent aisément dans le sulfure de carbone, sans exercer d'autre action. Il est cependant probable qu'à une température élevée le phosphore s'unirait au soufre pour donner un sulfure de phosphore.

Kolbe (*Annal. der Chem. und Pharm.*, t. XLV, p. 41, t. LIV, p. 146) a montré qu'un mélange de chlore sec et de vapeur de sulfure de carbone, dirigé à travers un tube en porcelaine chauffé au rouge, se transforme en chlorure de soufre et en perchlorure de carbone, que l'on peut séparer par distillations fractionnées, en décomposant ensuite les traces de chlorure de soufre entraînées par agitation avec un eau alcaline.

Le chlore sec agit également à froid sur le sulfure de carbone, mais les produits formés sont différents. Si l'on verse quelques grammes de sulfure de carbone dans un grand flacon rempli de chlore sec que l'on abandonne à lui-même pendant longtemps dans l'obscurité ou à la lumière, après l'avoir bien fermé, on voit la couleur du chlore disparaître peu à peu, tandis que le sulfure de carbone se change en un liquide rougeâtre. Celui-ci traité par l'eau fournit les produits de la décomposition aqueuse du chlorure de soufre et un liquide huileux, rouge, non miscible à l'eau, bouillant entre 66 et 68°, d'une densité égale à 1,46, d'une odeur forte et irritante. Sa composition répond à la formule $CSCl^2$. Dans ces conditions, la substitution du chlore au soufre, au lieu d'être complète, n'est que partielle. Le même corps prend naissance lorsqu'on ajoute du sulfure de carbone à un mélange chlorurant d'acide chlorhydrique et de bioxyde de manganèse et qu'on distille au bout de quelques semaines d'un contact accompagné de fréquentes agitations, ou par l'action au rouge sombre de l'hydrogène sulfuré sur le perchlorure de carbone :

$$CCl^4 + SH^2 = 2\,ClH + CCl^2S$$ [1].

Avec le chlore humide ou avec l'eau régale, on obtient un composé volatil, cristallin, blanc, répondant à la formule CCl^2SO^2. On peut l'envisager comme une combinaison formée à l'état naissant entre le perchlorure de carbone et l'acide sulfureux dérivé de la décomposition du chlorure de soufre sous l'influence de l'eau.

L'action du chlore sur le sulfure de carbone peut être notablement activée, à la température ordinaire, en le présentant au sulfure de car-

1. Le chlorosulfure de carbone se polymérise sous l'influence de la lumière et se change en gros cristaux incolores, fusibles à 112°.5 et qui à 180° se transforment de nouveau en chlorosulfure liquide.

bone à l'état naissant. Ainsi, en ajoutant au sulfure une petite quantité de trichlorure d'antimoine et en dirigeant dans le mélange un courant rapide de chlore, celui-ci est absorbé avec élévation de température; l'action se continue jusqu'à transformation complète du sulfure de carbone en un mélange de perchlorure de carbone et de chlorure de soufre. Le tube adducteur plongeant dans le liquide doit être très large et au besoin on doit pouvoir le déboucher facilement, car il tend à s'obstruer par la formation de cristaux d'une combinaison particulière de chlorure de soufre et de chlorure d'antimoine. L'action est continue, parce que le perchlorure d'antimoine qui se produit est constamment ramené à l'état de trichlorure.

Le perchlorure de phosphore agit également comme chlorurant, à 200° en tube scellé; il transforme le sulfure de carbone en perchlorure de carbone et se change en sulfochlorure de phosphore :

$$\text{CS}^2 + 2\,\text{PhCl}^5 = \text{CCl}^4 + 2\,(\text{PhCl}^3\text{S}).$$

La présence d'une petite quantité d'iode dans le sulfure de carbone à travers lequel on dirige un courant de chlore favorise également l'action de ce dernier, qui s'exerce alors à froid jusqu'à épuisement du sulfure de carbone; il se forme du trichlorure d'iode, qui est incessamment converti en protochlorure.

Le trichlorure d'iode donne, en effet, d'après Weber, du chlorure de soufre, du perchlorure de carbone et une combinaison cristalline de chlorure d'iode et de chlorure de soufre ($\text{ICl}^3 . 2\,\text{SCl}^2$). Il suffit, à la fin de l'expérience, lorsque le chlore cesse d'être absorbé, d'agiter la masse avec de l'eau, pour décomposer le chlorure de soufre et de distiller après avoir lavé à l'eau alcaline.

Selon Hannay (*Chem. News*, t. XXVIII, p. 254), l'action du trichlorure d'iode pur sur le sulfure de carbone se représenterait par l'équation

$$4\,\text{CS}^2 + 6\,\text{ICl}^3 = 2\,\text{CCl}^4 + 2\,\text{CSCl}^2 + 3\,\text{S}^2\text{Cl}^2 + 3\,\text{I}^2\,(?).$$

Il nous semble probable que l'auteur a arrêté son opération avant la fin de la réaction.

Suivant Rathke (*Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, 1872, p. 798), le chlore sec dirigé dans le sulfure de carbone additionné d'un peu d'iode donne un chlorosulfure de formule CCl^4S, du tétrachlorure de carbone CCl^4, du chlorure de soufre SCl^2 et un corps cristallisable $\text{C}^2\text{Cl}^6\text{S}^2$ se décomposant par la distillation en chlorure de soufre SCl^2 et en chlorosulfure CSCl^2. Ce dernier se forme aussi par l'action de l'argent en poudre sur le composé CCl^4S.

Kolbe a observé que la vapeur de brome n'agit pas sur le sulfure de

carbone, même au rouge. Bolas et Groves ont cependant constaté que si, après avoir chauffé les deux corps pendant plusieurs heures vers 200°, on laisse évaporer lentement le mélange au lieu de le distiller, il reste un peu de tétrabromure de carbone. On peut se demander si ce résultat ne dépendait pas de la présence de chlore dans le brome employé.

Ici encore une petite quantité de bromure d'antimoine ou de bromure d'iode facilite la réaction et la formation du bromure de carbone. Un mélange formé de 1 partie de sulfure de carbone, 7 parties de brome et 3 parties d'iode, conservé pendant trois semaines dans l'obscurité, donne en bromure de carbone, CBr^4, 35 pour 100 du poids de sulfure employé. La réaction est limitée même à 300°.

L'action de l'hydrogène sec sur la vapeur de sulfure de carbone, à une température élevée, ne semble pas avoir été étudiée; il n'est fait mention dans aucun ouvrage de ce qui se passe. Lorsqu'on dirige un courant lent d'hydrogène sec, qui a barboté à travers du sulfure de carbone, dans un tube en verre chauffé au rouge sombre, on constate facilement la production de quantités notables d'hydrogène sulfuré; dans l'intérieur du tube il ne se forme aucun dépôt noir de charbon. On peut se demander ce que devient le carbone complémentaire du soufre ainsi enlevé sous la forme d'hydrogène sulfuré. Est-ce du protochlorure de carbone gazeux ou un carbure d'hydrogène, tel que le formène, ou le composé de M. Girard, $(CSH^2)^3$, qui prend naissance? La question reste indécise en ce qui touche les deux premiers corps et réclame de nouvelles expériences; quant au dernier, on constate sa formation à petites doses, qui ne semblent pas en relation de quantité avec l'hydrogène sulfuré; ce corps se dépose dans les parties froides du tube.

L'hydrogène naissant, produit par l'action de l'acide chlorhydrique aqueux sur le zinc, transforme le sulfure de carbone en gaz sulfhydrique et en trisulfométhylène, $(CSH^2)^3$:

$$CS^2 + H^4 = SH^2 + CSH^2.$$

Dans une fiole à fond plat on verse une couche de sulfure de carbone, d'une épaisseur de 1 centimètre, et l'on ajoute du zinc grenaillé, de manière que les angles du métal dépassent un peu la surface; puis on verse par-dessus le tout de l'acide chlorhydrique dilué, qui se dissout assez dans le sulfure de carbone pour attaquer le zinc. Il se dégage un mélange d'hydrogène, d'hydrogène sulfuré et de vapeurs de sulfure de carbone. On agite de temps en temps, en évitant une élévation trop sensible de température. Au bout de huit jours, l'acide chlorhydrique est devenu laiteux et dépose une poudre blanche. On expulse l'excès de sulfure de carbone par distillation au-dessous de 100°. Le li-

quide décanté et trouble s'éclaircit alors par refroidissement et dépose de fines aiguilles de trisulfométhylène (Girard, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. XLIII, p. 396).

Sous l'influence de la chaleur, les métaux susceptibles de s'unir directement au soufre décomposent facilement le sulfure de carbone avec production de sulfure métallique et dépôt de charbon. Si la température à laquelle l'opération a lieu n'est pas trop élevée, les masses noires que l'on obtient retiennent encore du soufre et paraissent être des sous-sulfures condensés. Ainsi, le cuivre à 250° donne une masse noire de sulfure de cuivre et du charbon retenant encore 20 pour 100 de soufre. Le fer réduit agit à 250-270°, et le produit de la réaction, traité par l'acide chlorhydrique, dégage beaucoup d'hydrogène sulfuré et fournit des flocons foncés renfermant 35 pour 100 de soufre et 15 pour 100 de fer (Merz et Weith, *Zeitschrift für Chemie*, nouv. série, t. V, p. 241).

L'amalgame de sodium avec excès de mercure, abandonné pendant plusieurs jours en contact avec du sulfure de carbone et agité avec lui de temps en temps, donne lieu à la sulfuration complète du métal alcalin. Le produit repris par l'eau se dissout en rouge très foncé, et la solution, traitée par un acide, précipite des flocons jaunes, solubles dans le sulfure de sodium (Guignet, *Bullet. de la Soc. chim.*, 1re sér., t. II, p. 111). Ce corps a été depuis étudié par Lœwig et Hermann et plus récemment par Lœw; le dernier savant lui assigne la formule $C^2H^2S^3$; il fond à 100° et se décompose à 150°; le sulfure de carbone le dissout en se colorant en rouge; il en est de même avec les sulfures alcalins et l'acide sulfurique. En traitant sa solution ammoniacale par un courant de chlore, on le transforme en un corps amorphe, brun, insoluble dans le sulfure de carbone, de formule C^2S^2 et qui serait identique avec le produit de l'action de la lumière sur le sulfure de carbone (Lœw, *Zeitsch. für Chem.*, nouv. série, t. I, p. 722, et t. II, p. 173).

L'action des éléments étant connue, nous pouvons prévoir dans beaucoup de cas celle des corps composés, surtout si l'on fait intervenir les considérations thermochimiques.

Avec l'eau, la réaction

$$2(H^2O) + CS^2 = CO^2 + 2SH^2$$

est probable, puisque les quantités de chaleur mises en jeu dans les deux membres sont, en prenant les corps à l'état gazeux,

$$\underbrace{+116400 - 15600}_{+100800} \qquad \underbrace{+9200 + 94000}_{+103200}$$

Il y a donc une différence en faveur du second. En effet, il suffit de

chauffer en tube scellé, à 150°, un mélange d'eau et de sulfure de carbone, pour obtenir de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré (Schlagdenhauffen). Si l'eau est en excès, tout le sulfure de carbone disparaît, et l'on voit se former des cristaux d'hydrate d'hydrogène sulfuré, stable à la température ordinaire, sous l'influence d'une forte pression.

Pour des raisons analogues, un grand nombre d'oxydes métalliques, chauffés au rouge dans la vapeur de sulfure de carbone, réagissent en donnant de l'acide carbonique et un sulfure quelquefois cristallisé. Un phénomène de même ordre se passe à 200° en tube scellé, avec les solutions aqueuses des sels métalliques précipitables par l'hydrogène sulfuré; mais il est alors dû à la production préalable de ce dernier agent, sous l'influence de l'eau.

Les oxydes alcalino-terreux anhydres, chaux, baryte, strontiane, se transforment en un mélange de sulfure et de carbonate, lorsqu'on les chauffe au rouge dans la vapeur de sulfure de carbone. D'après M. Berthelot, un mélange d'hydrogène sulfuré et de vapeur sulfocarbonique, dirigé dans un tube contenant de la tournure de cuivre ou de fer et chauffé au rouge, se transforme en carbures d'hydrogène CH^4 et C^2H^4, avec production de sulfures :

$$\text{CS}^2 + 2(\text{H}^2\text{S}) + 4\,\text{Cu} = \text{CH}^4 + 4(\text{Cu S}).$$

L'acide iodhydrique au rouge naissant donne également du gaz des marais.

Le sulfure de carbone est entièrement oxydé par le permanganate de potasse et transformé en acide carbonique et sulfate.

L'acide azotique, dirigé en vapeur dans un tube, en même temps que le sulfure de carbone, oxyde ce dernier et le convertit en acides sulfurique et carbonique avec dégagement de vapeurs nitreuses. Les acides chromique, molybdique, tungstique, les chlorates et les hyperchlorates sont réduits sous pression avec dépôt de soufre; les acides de l'arsenic sont convertis en sulfure d'arsenic. Avec les solutions d'acide iodique ou bromique, chauffées en vase clos avec le sulfure de carbone, on obtient de l'acide sulfurique, de l'acide carbonique, du soufre et un hydracide. La vapeur de sulfure de carbone dirigée sur du salpêtre fondu le convertit en un mélange de sulfocyanure et de sulfate de potasse. Les cyanates alcalins donnent du sulfocyanure et de l'acide carbonique.

L'acide sulfurique anhydre et le sulfure de carbone fournissent de l'oxysulfure de carbone lorsqu'on les chauffe ensemble.

Le sulfure de carbone n'est absorbé que lentement par les solutions

les hydrates alcalins, qui le convertissent en un mélange de carbonate et de sulfocarbonate :

$$3\,\text{CS}^2 + 3(\text{K}^2\text{OH}^2\text{O}) = \text{CO}^3\text{K}^2 + 2\,\text{CS}^3\text{K}^2 + 3\,\text{H}^2\text{O}.$$

Avec une solution alcoolique d'hydrate de potasse on obtient un sel qui renferme de l'éthyle et qui porte le nom de *xanthate de potasse :*

$$\text{CS}^2 + \text{C}^2\text{H}^5\text{KO} = \text{CS}^2\text{C}^2\text{H}^5\text{KO}.$$

Suivant Sestini (*Gazz. chim.*, p. 473), le sulfure de carbone mis en présence des hydrates alcalino-terreux en solution aqueuse formerait d'abord des sulfures qui se changeraient ensuite en sulfocarbonates; ceux-ci, s'unissant aux hydrates, engendrent des composés cristallisés, de couleur jaune ou rouge. Le sel de chaux aurait pour formule

$$\text{CS}^3\text{Ca}_n.\,3[\text{Ca}(\text{H}^2\text{O}^2)] + 7\,\text{H}^2\text{O}.$$

Les sulfures alcalins s'unissent directement au sulfure de carbone en donnant des sulfocarbonates :

$$\text{CS}^2 + \text{K}^2\text{S} = \text{CS}^3\text{K}^2,$$
$$\text{CS}^2 + 2(\text{KHS}) = \text{H}^2\text{S} + \text{CS}^3\text{K}^2.$$

D'après Gélis, le bisulfure de sodium, Na^2S^2, peut se combiner directement au sulfure de carbone avec élévation de température, et fournit un sel soluble dans l'eau, de formule $\text{CS}^2.\text{Na}^2\text{S}^2$, qui ne cède pas de soufre aux dissolvants; avec le trisulfure de sodium, on obtiendrait le même produit avec dépôt de soufre. Au rouge, l'ammoniaque et le sulfure de carbone donnent de l'hydrogène sulfuré et du sulfocyanate d'ammoniaque.

L'ammoniaque aqueuse produit du sulfocarbonate et du sulfocyanate d'ammoniaque :

$$2\,\text{CS}^2 + 4\,\text{AzH}^3 = \text{CS}^3(\text{AzH}^4)^2 + \text{CAzS}(\text{AzH}^4).$$

Avec une solution alcoolique, on obtient en outre du sulfocarbamate :

$$\text{CS}^2 + 2\,\text{AzH}^3 = \text{CS}\begin{cases}\text{AzH}^2\\ \text{S}(\text{AzH}^4)\end{cases}.$$

Nous étudierons plus tard les produits de l'action du sulfure de carbone sur les ammoniaques composées, sur l'urée, les amides et les acides amidés (voyez Chimie organique, *Carbamide*).

La triéthylphosphine exerce une action intéressante sur le sulfure de

carbone, action que nous devons signaler, puisqu'elle fournit un excellent moyen de reconnaître et d'éliminer le sulfure de carbone. Les deux corps s'unissent avec énergie, à molécules égales, et produisent de belles aiguilles rouges. On absorbe facilement la vapeur de sulfure de carbone mélangée à un gaz, en mettant celui-ci en contact avec une solution éthérée de triéthylphosphine :

$$Ph(C^2H^5)^3 + CS^2 = CS^2 . Ph(C^2H^5)^3$$

(Hofmann, *Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, 1869, p. 73).

L'eau dissout 1/1000 de son poids de sulfure de carbone. Lorsqu'on dirige un rapide courant d'air humide dans du sulfure, la température s'abaisse vers —18° et l'on voit se former des croûtes et des masses cristallines blanches qui augmentent jusqu'à disparition complète du liquide. Ces masses ont été envisagées par MM. Berthelot et Duclaux comme un hydrate défini de sulfure de carbone, stable à basse température seulement. Wartha crut y reconnaître le sulfure de carbone solide, mais son opinion est erronée. Il se pourrait que la congélation de la vapeur d'eau soit la seule cause de leur apparition, les cristaux de glace retenant du sulfure de carbone emprisonné.

La solubilité du sulfure de carbone dans l'alcool est à peu près indépendante de la température au-dessus de 15°. Dès qu'il y a saturation, on voit apparaître un trouble laiteux.

Le tableau suivant donne la quantité de sulfure de carbone susceptible de se dissoudre à 17° dans 10 centimètres cubes d'alcool de diverses richesses :

Richesse alcoolique du dissolvant.	Volume du sulfure de carbone dissous.
98,5	18,20
98,15	13,20
96,95	10,00
93,54	7,00
91,37	5,00
84,12	3,00
76,02	2,00
48,40	0,20
47,90	0,00

(Tuchschmidt et Follenius, *Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, 1871, p. 583).

Le sulfure de carbone ne serait donc miscible en toutes proportions qu'à l'alcool absolu. L'éther le dissout également en quantités indéfinies. Outre les métalloïdes cités, soufre, phosphore, iode, un grand nombre de matières organiques riches en carbone, telles que graisses, résines, camphres, etc., s'y dissolvent aisément.

Il exerce sur l'économie animale une action délétère très prononcée

et peut donner lieu, soit à des empoisonnements aigus, soit à des altérations chroniques. Les ouvriers qui le manient subissent tôt ou tard son influence, si les précautions ne sont pas suffisantes pour les préserver des vapeurs toxiques. Il débilite à la longue les fonctions du système nerveux. Respiré en masses un peu notables, il provoque l'anesthésie.

Analyse. — La composition du sulfure de carbone se détermine par deux dosages successifs.

Dans l'un on transforme le carbone en acide carbonique, en dirigeant les vapeurs d'un poids connu de sulfure à travers une colonne de chromate de plomb chauffée au rouge sombre; le soufre est converti en sulfate de plomb fixe, tandis que l'acide carbonique se rend dans un appareil absorbant à potasse. Pour peser le soufre, on oxyde la vapeur par un mélange d'oxyde de cuivre ou d'oxyde de mercure et de carbonate de soude, chauffé au rouge sombre dans un tube. La masse est reprise par l'eau, et l'acide sulfurique combiné à la soude est précipité à l'état de sulfate de baryte.

Le sulfure liquide se reconnaît aisément à ses caractères : insolubilité dans l'eau au fond de laquelle il tombe; pouvoir réfringent; combustion facile, accompagnée d'une flamme bleue et de production d'acide sulfureux; coloration violette par l'iode; formation de xanthate de potasse cristallisé, sous l'influence d'une solution alcoolique de potasse. En vapeur et mélangé à un gaz non facilement liquéfiable, on le distingue par la production d'acide sulfureux lors de la combustion; par l'absorption complète au moyen de l'alcool; par l'odeur et surtout par la manière dont il se comporte avec une solution éthérée de triéthylphosphine.

Usages. — Grâce à ses propriétés dissolvantes, le sulfure de carbone a reçu de nombreuses applications. Il sert très fréquemment à extraire les corps gras et résineux ou les huiles essentielles et à les séparer de la masse considérable de matières étrangères qui les accompagnent. On l'a employé pour éliminer le phosphore ordinaire mélangé au phosphore rouge brut. Additionné de 2 pour 100 de son poids de chlorure de soufre, il intervient dans la vulcanisation du caoutchouc.

Ses propriétés toxiques le font servir soit comme antiseptique, soit comme insecticide. La préservation de la vigne et la destruction du phylloxéra en consomment depuis quelque temps de fortes proportions, surtout à l'état de sulfocarbonate.

Son pouvoir réfringent intense et la propriété qu'il a de rester liquide à de très basses températures sont utilisées en physique dans la construction de prismes et de thermomètres pour les basses températures.

M. Quequet a tiré un parti très avantageux de sa grande combusti-

bilité pour l'extinction des feux de cheminée ; il remplace le soufre avec avantage dans ce cas.

Enfin la thérapeutique en a quelquefois prescrit l'emploi.

Acide sulfocarbonique, $CS^3H^2 = CS^2 . H^2S$.

Les sulfocarbonates alcalins, obtenus par l'action du sulfure de carbone sur les sulfures alcalins traités par l'acide chlorhydrique, puis immédiatement après par l'eau, donnent un liquide huileux, rouge-brun, insoluble, représentant l'acide sulfocarbonique ; celui-ci se décompose facilement en hydrogène sulfuré et en sulfure de carbone.

Oxysulfure de carbone, CSO.

Ce gaz, découvert par M. Than, prend naissance dans un assez grand nombre de circonstances.

Un mélange de vapeur de soufre et d'oxyde de carbone chauffé au rouge faible en fournit une certaine quantité, qu'il est impossible de séparer de l'excès d'oxyde de carbone. On l'obtient beaucoup plus pur par la décomposition de l'acide sulfocyanique en présence de l'eau :

$$CAzSH + H^2O = CSO + AzH^3.$$

Dans un mélange refroidi de 3 molécules d'acide sulfurique concentré et de 4 volumes d'eau, on introduit du sulfocyanate de potasse, tant que la masse reste liquide. Le dégagement du gaz s'effectue aussitôt et on le règle soit par refroidissement, soit par échauffement avec la plus grande facilité. Pour purifier le gaz, on lui fait traverser un premier tube en U rempli de coton imprégné d'oxyde de mercure humide, pour absorber l'acide prussique et l'acide formique, puis un second rempli de petits fragments de caoutchouc non vulcanisé pour éliminer le sulfure de carbone[1] et enfin on sèche sur du chlorure de calcium.

La réaction de Than est exactement parallèle à celle qui dédouble l'acide cyanique, en présence de l'eau, en acide carbonique et en ammoniaque :

$$CAzOH + H^2O = CO^2 + AzH^3.$$

Le sulfure de carbone réagit facilement sur l'urée, même en présence de l'alcool, pour donner de l'oxysulfure et du sulfocyanate :

$$CS^2 + CO(AzH^2)^2 = CSO + CAzS(AzH^4).$$

1. Selon Hofmann on n'élimine pas ainsi la totalité de la vapeur de sulfure de carbone. De fait il est très difficile de se débarrasser du sulfure de carbone en vapeur, s'il est mélangé à un gaz non condensable. Le moyen le plus certain est l'emploi de la triéthylphosphine (voyez plus haut).

Avec l'oxamide et l'acétamide, à des températures de 180 à 200°, en tubes scellés, on obtient le même gaz fortement souillé d'oxyde de carbone et d'hydrogène sulfuré.

En général l'oxysulfure de carbone apparaît dans des cas semblables à ceux où l'on observe la production de l'acide carbonique et dans lesquels l'oxygène est fourni par deux molécules distinctes, quand on remplace l'un des composés oxygénés par son correspondant sulfuré.

Ainsi l'acide cyanique et l'hydrogène sulfuré doivent donner

$$\mathrm{CAzOH} + \mathrm{H^2S} = \mathrm{COS} + \mathrm{AzH^3}.$$

L'expérience n'a pas été faite avec l'acide cyanique lui-même, mais avec l'éther cyanique de M. Wurtz. Si l'on dirige sur ce corps un courant d'hydrogène sulfuré, il y a réaction immédiate avec dégagement de chaleur; il se forme de l'oxysulfure de carbone souillé d'hydrogène sulfuré qu'on enlève par de l'acétate de plomb. L'oxygène et le soufre peuvent aussi être fournis par la même molécule; l'acide thiacétique, par exemple, chauffé vers 300°, se décompose profondément et donne un gaz qui est un mélange de 3 parties d'hydrogène sulfuré et de 1 partie d'oxysulfure de carbone (Ladenburg, *Berichte der deutchen chem. Gesellsch.*, 1869, p. 30, 53, 271).

Le sulfure de carbone étant chauffé avec l'acide sulfurique anhydre, les deux corps réagissent et forment un mélange d'oxysulfure de carbone et d'acide sulfureux (Armstrong).

L'oxysulfure de carbone est un gaz incolore, d'une densité égale à 2,1016; l'eau en absorbe environ son volume en prenant un goût d'abord sucré, puis sulfureux. L'odeur du gaz rappelle à la fois celle de l'acide carbonique, des résines aromatiques et du sulfure de carbone. Il brûle avec une belle flamme bleue, peu éclairante; les produits sont: l'acide carbonique et l'acide sulfureux et de plus du soufre, si l'oxygène est en quantités insuffisantes. Son inflammation est aisée et se produit déjà par le contact d'une allumette offrant quelques points en ignition.

Avec 1,5 volume d'air, il constitue un mélange détonant; avec 7 volumes d'air il brûle tranquillement; au rouge, il se décompose partiellement en soufre et en oxyde de carbone.

La potasse aqueuse absorbe l'oxysulfure de carbone; la vitesse d'absorption est notablement plus grande que pour la vapeur de sulfure de carbone mêlée avec un autre gaz, bien qu'elle soit encore assez faible; la potasse imbibée d'alcool agit au contraire rapidement. L'ammoniaque réagit immédiatement sur l'oxysulfure. Si les gaz sont secs, il se dépose aussitôt un corps cristallin, composé de 2 volumes d'ammoniaque

pour 1 volume d'oxysulfure :

$$\text{CO}\,\text{S} + 2\,\text{AzH}^3 = \text{CO}\left\langle\begin{matrix}\text{AzH}^2\\ \text{S}(\text{AzH}^4)\end{matrix}\right.$$

Oxysulfocarbamate d'ammoniaque.

Une réaction analogue a lieu entre une solution alcoolique d'ammoniaque et l'oxysulfure. Ce sel étant chauffé en vase clos à 100° se dédouble en eau et en sulfocyanate d'ammoniaque :

$$\text{CO}\left\langle\begin{matrix}\text{AzH}^2\\ \text{S}(\text{AzH}^4)\end{matrix}\right. = \text{H}^2\text{O} + \text{CSAz}(\text{AzH}^4).$$

Si, au contraire, on chauffe doucement la solution de l'oxysulfocarbamate d'ammoniaque avec de l'oxyde de plomb, il se forme du sulfure de plomb et de l'urée (isomère du cyanate d'ammoniaque) :

$$\text{PbO} + \text{CO}\left\langle\begin{matrix}\text{AzH}^2\\ \text{S}(\text{AzH}^4)\end{matrix}\right. = \text{H}^2\text{O} + \text{PbS} + \text{CO}(\text{AzH}^2)^2.$$

L'action de l'ammoniaque aqueuse permet de distinguer nettement la vapeur du bisulfure de carbone du gaz oxysulfure ; la première, en effet, n'est absorbée que très lentement, tandis que le second l'est immédiatement.

Si la solution aqueuse et ammoniacale est refroidie à 0°, le premier terme engendré est l'oxysulfocarbamate d'ammoniaque :

$$\text{CO}\,\text{S} + 2\,\text{AzH}^3 = \text{CO}\left\langle\begin{matrix}\text{AzH}^2\\ \text{S}\,\text{AzH}^4\end{matrix}\right..$$

La liqueur ne noircit pas, en effet, au début, le papier à acétate de plomb et ne précipite pas l'eau de baryte. Au-dessus de 0°, ce sel se dédouble d'une part en urée et en hydrogène sulfuré,

$$\text{CO}\left\langle\begin{matrix}\text{AzH}^2\\ \text{S}\,\text{AzH}^4\end{matrix}\right. = \text{SH}^2 + \text{CO}\left\langle\begin{matrix}\text{AzH}^2\\ \text{AzH}^2\end{matrix}\right.,$$

d'autre part en acide carbonique et en sulfhydrate d'ammoniaque,

$$\text{CO}\left\langle\begin{matrix}\text{AzH}^2\\ \text{S}\,\text{AzH}^4\end{matrix}\right. + \text{H}^2\text{O} = \text{CO}^2 + \text{SH}^2 . 2\,\text{AzH}^3.$$

La dernière réaction est peu marquée si l'on a soin d'agiter, de suite et sans chauffer, avec de l'hydrate de plomb la liqueur saturée à froid.

Dérivés ammoniacaux des acides du carbone.

A la plupart des acides se rattachent des dérivés ammoniacaux d'un ordre spécial, désignés sous le nom d'*amides*. Jusqu'ici, le peu d'im-

portance particulière des amides que aurions pu signaler nous a permis de réserver ce point. Il n'en est plus de même de certaines amides dérivées des acides du carbone. L'amide de l'acide carbonique, la carbamide ou urée, joue un rôle considérable en chimie et en biologie. L'histoire générale de ces corps trouvera sa place dans le tome III; nous nous contenterons ici de bien marquer les liens de transformation qui relient les amides aux acides générateurs.

Les acides hydratés, ceux qui renferment dans leur eau de constitution un nombre d'atomes d'hydrogène égal à leur degré de basicité, fixent l'ammoniaque directement et par addition. A chaque atome d'hydrogène basique correspond une molécule d'ammoniaque : avec l'acide azotique monobasique

$$[Az\Theta^3H \text{ ou } 1/2(Az^2\Theta^5H^2\Theta)]\,Az\Theta^5H\Theta$$

on a

$$[Az\Theta^3H\,.\,AzH^3] \text{ ou } Az\Theta^5H\Theta\,.\,AzH^3;$$

avec l'acide sulfurique bibasique

$$[S\Theta^4H^2 \text{ ou } S\Theta^5H^2\Theta]\,S^2\Theta^6 2H\Theta$$

on a

$$[S\Theta^4H^2AzH^3] \text{ ou } S^2\Theta^6 2H\Theta\,.\,AzH^3 \text{ et } [S\Theta^4H^2\,.\,2AzH^3] \text{ ou } S^2\Theta^6 2H\Theta\,.\,2AzH^3,$$

l'addition d'ammoniaque pouvant se répéter deux fois. Les composés ainsi produits constituent ce que l'on appelle des *sels ammoniacaux*. On les rend comparables aux sels métalliques, dont ils offrent les caractères généraux, au moyen de l'hypothèse de l'ammonium (voyez *Ammoniaque*) : $Az\Theta^3H\,.\,AzH^3 = Az\Theta^3(AzH^4)$, analogue de $Az\Theta^3K$. L'étude des propriétés générales des sels ammoniacaux trouvera sa place ailleurs.

Dans certaines circonstances, les sels ammoniacaux sont susceptibles de perdre autant de molécules d'eau, autant de fois $H^2\Theta$, qu'ils contiennent de molécules d'ammoniaque; le produit de cette transformation est l'amide.

L'acétamide dérive de l'acétate d'ammoniaque (sel ammoniacal de l'acide acétique monobasique) par élimination de $H^2\Theta$:

$$\underset{\text{Acétate d'ammoniaque.}}{\mathfrak{C}^2H^4\Theta^2\,.\,AzH^3} - H^2\Theta = \underset{\text{Acétamide.}}{\mathfrak{C}^2H^5Az\Theta}.$$

L'oxamide dérive de l'oxalate d'ammoniaque (sel ammoniacal de l'acide oxalique bibasique) par la perte de deux fois $H^2\Theta$:

$$\underset{\text{Oxalate neutre d'ammoniaque.}}{\mathfrak{C}^2H^2\Theta^4\,.\,2AzH^3} - 2(H^2\Theta) = \underset{\text{Oxamide.}}{\mathfrak{C}^2H^4Az^2\Theta^2}.$$

On peut donc écrire :

$$\text{Amide} = \text{Acide} + (\text{Ammoniaque} - \text{Eau})^n, \qquad (1)$$

n étant égal au degré de basicité de l'acide.

On connaît encore deux autres conditions principales de formation des amides, qui sont :

L'action des chlorures d'acides sur l'ammoniaque sèche ;

L'action d'éthers composés d'un acide sur l'ammoniaque.

Ces deux méthodes rentrent au fond dans la première, au point de vue des quantités matérielles qui sont en jeu. On a, en effet :

$$\text{Amide} = \text{Chlorure d'acide} + \text{Ammoniaque} - \text{Acide chlorhydrique}; \qquad (2)$$

$$\text{Chlorure d'acide} = \text{Acide} + \text{Acide chlorhydrique} - \text{Eau}. \qquad (3)$$

Remplaçant dans l'équation (2) le chlorure d'acide par son équivalent du second membre de l'équation (3), on trouve

$$\text{Amide} = (\text{Acide} + \text{Acide chlorhydrique} - \text{Eau}) + \text{Ammoniaque} - \text{Acide chlorhydrique},$$

et en éliminant les termes communs, on revient à l'équation (1).

De même

$$\text{Amide} = \text{Éther} + \text{Ammoniaque} - \text{Alcool}, \qquad (4)$$

$$\text{Éther} = \text{Acide} + \text{Alcool} - \text{Eau}, \qquad (5)$$

et en substituant, on a

$$\text{Amide} = (\text{Acide} + \text{Alcool} - \text{Eau}) + \text{Ammoniaque} - \text{Alcool}.$$

Par un procédé analogue on ramène la 1re méthode et la 3e à la 2e, ou la 1re et la 2e à la 3e.

Dans la réaction d'un chlorure d'acide, tel que le chlorure acétique $(C^2H^3O^2 + ClH - H^2O) = C^2H^3OCl$, sur l'ammoniaque AzH^3, on est forcément conduit à admettre que le chlore de l'acide chlorhydrique éliminé est fourni par le chlorure d'acide et l'hydrogène par l'ammoniaque ; ce sont alors les deux résidus, C^2H^3O et AzH^2, qui se combinent et se soudent en donnant l'acétamide. Par extension, on est fondé à supposer que dans la réaction (1) avec $n = 1$ on a réellement

$$\text{Amide} = [\text{Acide} - OH] + [AzH^3 - H],$$

tandis que dans l'équation (4) on a

$$\text{Amide} = [\text{Éther composé} - R\Theta] + [AzH^3 - H],$$

R étant le radical de l'alcool $RH\Theta$ qui a servi à former l'éther[1].

La possibilité de la soudure des deux résidus (radical acide et amidogène) est évidente, puisque chaque corps générateur a perdu quelque chose qui a servi à former l'eau et est devenu par cela un corps incomplet. Dans les phénomènes de substitution $AzH^3 - H$ ou AzH^2 équivaut à $\Theta H = H^2\Theta - H$, à Cl, à $\Theta R = RH\Theta - H$. L'amide est donc un corps du même type mécanique que l'acide, que l'éther et le chlorure d'acide : $C^2H^3\Theta(AzH^2)$; $C^2H^3\Theta(\Theta H)$; $C^2H^3\Theta Cl$; $C^2H^3\Theta(\Theta R)$.

On se rend ainsi compte de la facilité avec laquelle on peut l'obtenir par l'action de l'ammoniaque sur l'un ou sur l'autre de ces produits.

La différence entre un acide monobasique et un acide polybasique, au point de vue de la génération des amides, réside surtout dans la faculté de répéter avec le dernier deux ou plusieurs fois la même réaction :

$$[C^2H^2\Theta^4 - \Theta H] + [AzH^3 - H] = 1^{re} \text{ amide (acide oxamique)},$$

Acide oxalique bibasique.

$$[C^2H^2\Theta^4 - 2(\Theta H)] + [2AzH^3 - 2H] = 2^e \text{ amide (oxamide)}.$$

En ne perdant qu'une fois ΘH, l'acide bibasique $C^2\Theta^2(\Theta H)^2$ conserve la moitié de ses fonctions acides. Le corps formé est à la fois amide et acide monobasique (voyez, pour plus de développements, *Amides*, *Acides amidés*, etc., tome III).

Les amides se caractérisent surtout par la faculté de fixer les éléments de l'eau et de régénérer le sel ammoniacal dont elles dérivent par déshydratation. Cette réaction inverse du phénomène générateur est provoquée le plus souvent par l'action de la chaleur, en présence de l'eau, avec ou sans le concours des acides ou des alcalis, ou par l'intervention de certains ferments solubles.

1. On a donné aux résidus $C^2H^3\Theta$ ou en général (acide $-\Theta H$) le nom de radicaux d'acides, le résidu AzH^2 porte le nom d'*amidogène* et $\Theta H = H^2\Theta - H$ se désigne sous le nom d'*hydroxyle*. Il ne faut pas envisager ces résidus ou radicaux, amidogène, hydroxyle, comme des corps ayant une existence propre et comme susceptibles d'être isolés. Ce sont des groupements complexes, qui se transportent par voie de double échange d'un corps à l'autre et qu'il est commode de faire intervenir dans l'explication des phénomènes chimiques, pour éviter les périphrases. Au lieu de dire : dans l'action du chlorure d'acétyle sur l'ammoniaque 1 atome d'hydrogène de l'ammoniaque s'unit au chlore et l'acétyle prend sa place :

$$C^2H^3\Theta Cl + AzH^3 = ClH + AzH^2(C^2H^3\Theta),$$

il serait plus rigoureux de s'exprimer ainsi : les choses se passent comme s'il y avait échange de $C^2H^3\Theta$ et de H entre le chlorure d'acétyle et l'ammoniaque

Amides de l'acide carbonique.

L'acide carbonique est bibasique; de là naît la possibilité de former deux amides correspondantes.

On ne connaît pas, il est vrai, l'acide carbonique hydraté ou normal $CO^2 . H^2O = CO(OH)^2$; s'il existe, il est très instable et se dédouble à basse température en eau et en acide carbonique anhydre; mais on a pu obtenir des composés mécaniquement équivalents, grâce auxquels se forment les amides carboniques par les réactions régulières indiquées ci-dessus. Tels sont :

L'oxychlorure de carbone, $COCl^2$;

L'éther carbonique, $CO(OR)^2$ } R = un radical alcoolique,

L'acide éthylcarbonique, $CO(OH)(OR)$ } l'éthyle C^2H^5, par exemple;

Le bicarbonate d'ammoniaque, $CO(OH)(OAzH^4)$;

Le carbonate neutre d'aammoniaque, $CO(OAzH^4)^2$;

Le sesquicarbonate ou combinaison de 2 molécules de carbonate neutre avec 1 molécule d'acide carbonique anhydre, $2[CO(OAzH^4)^2]CO^2$.

Carbamide ou urée, $[CH^4Az^2O]$ $C^2H^4Az^2O^2$.

L'urée offre tous les caractères de la carbamide.

D'une part, elle prend naissance : par la déshydration à 130-140° du carbonate ou du carbamate d'ammoniaque :

$$CO(OAzH^4)^2 - 2H^2O = CO(AzH^2)^2,$$
$$CO(AzH^2)(OAzH^4) - H^2O = CO(AzH^2)^2;$$

par l'action du chlorure carbonique ou oxychlorure de carbone $COCl^2$ sur l'ammoniaque :

$$COCl^2 + 2AzH^3 = 2ClH + CO(AzH^2)^2;$$

par l'action de l'ammoniaque sur l'éther carbonique :

$$CO(OC^2H^5)^2 + 2AzH^3 = 2[C^2H^5(OH)] + CO(AzH^2)^2.$$

D'un autre côté, elle peut, en fixant les éléments de 2 molécules d'eau, se transformer en carbonate d'ammoniaque :

$$CO(AzH^2)^2 + 2H^2O = CO(OAzH^4)^2.$$

Elle doit son nom à sa présence en quantités notables dans l'urine, où elle fut découverte par Rouelle (1773). Fourcroy, Vauquelin, Proust

étude approfondie du principe cristallisable de l'urine. M. Du-
/enait de découvrir l'oxamide, fit ressortir les analogies de
n existant entre l'urée, qu'il envisagea comme l'amide carbo-
oxamide ou amide oxalique. Ces vues profondes n'ont pas été
lepuis lors.

à M. Wœhler (1828) la première méthode de préparation de
icielle ou synthétique. Pendant longtemps son procédé resta
ne un des rares exemples de synthèse organique à partir des
ll ne repose sur aucune des réactions générales qui donnent
ıux amides, mais sur le hasard d'une transformation isomé-
yanate d'ammoniaque. La composition élémentaire de ce der-
Az(ΘAzH⁴), est exactement celle de la carbamide; les éléments
lemment groupés dans un état d'équilibre peu stable, puis-
ıe formé, il se convertit spontanément en amide et perd tous
res des sels ammoniacaux. Il en résulte que toute méthode,
lé tendant à la préparation du cyanate d'ammoniaque con-
lairement à celle de l'urée. L'urée se forme encore dans quel-
s réactions qui offrent, comme la précédente, un caractère
éral.

que l'acide oxalique se transforme en 2 molécules d'acide
sous l'influence des agents oxydants (hypermanganate de po-
.

le donne dans des conditions analogues de l'urée ou carba-
l'acide carbonique :

$$\mathrm{C^2O^2(AzH^2)^2 + O = CO^2 + CO(AzH^2)^2}.$$

ffe, à cet effet, l'oxamide avec de l'oxyde de mercure jusqu'à
nasse soit devenue grisâtre, puis on traite par l'eau et on
iser.

focarbamate d'ammoniaque, obtenu par l'action de l'oxysul-
rbone sur une solution alcoolique d'ammoniaque, d'après

$$\mathrm{COS + 2AzH^3 = CO(AzH^2)(SAzH^4)},$$

c du carbonate de plomb, se change nettement en sulfure de
ı urée :

$$\mathrm{)(SAzH^4) + CO^2PbO = CO^2 + H^2O + SPb + CO(AzH^2)^2}.$$

:onomie animale, l'urée apparaît comme l'un des termes de
ion des principes azotés complexes; c'est sous cette forme
inée la majeure partie de l'azote des aliments. On n'a pas

réussi cependant à réaliser d'une manière très nette la formation de ce corps par l'oxydation artificielle des substances protéiques. Les expériences publiées sur ce point, qui intéresse surtout la physiologie, sont contradictoires; dans tous les cas, la dose d'urée constatée était toujours très faible.

On obtient encore l'urée par le dédoublement ou par l'oxydation de certains principes de l'organisme, acide urique, créatine, etc. (voyez l'histoire de ces corps).

Préparation. — L'urée se prépare pour les besoins des expériences en utilisant l'urine, où elle existe toute formée et n'exige qu'une extraction et une purification convenablement dirigées; 2° en suivant la méthode synthétique de Wœhler, reposant sur la transformation du cyanate d'ammoniaque.

Extraction de l'urée de l'urine. — L'urine fraîche contient en moyenne 30 grammes d'urée par litre; on l'évapore au bain-marie au sixième de son volume environ. Le liquide est additionné, après refroidissement, de son volume d'acide azotique d'une densité égale à 1,42 ou acide trihydraté, $Az^2O^5 3H^2O$, marquant 42°,5 à l'aréomètre Baumé et exempt d'acide azoteux. Il se sépare une abondante cristallisation de nitrate d'urée, $CO(AzH^2)^2 . AzO^5H$, en lames jaunâtres qui font prendre la solution en masse.

Les cristaux sont égouttés à la trompe, lavés avec un peu d'eau froide et redissous dans l'eau chaude; la solution chaude, mise en contact avec du noir animal lavé, puis filtrée, est traitée par les carbonates de potasse, de baryte ou de plomb; il se dégage de l'acide carbonique et il se forme de l'urée libre et un azotate de potasse, de baryte ou de plomb. On filtre de nouveau si la neutralisation a été faite avec de la céruse ou du carbonate de baryte, et on concentre pour faire cristalliser une partie des nitrates; l'eau mère est évaporée à sec au bain-marie, et le résidu est repris par l'alcool fort et bouillant qui dissout l'urée.

Celle-ci cristallise après évaporation d'une grande partie du dissolvant, si le nitrate d'urée a été convenablement purifié par plusieurs cristallisations. M. Roussin propose de décolorer le nitrate d'urée, lorsque celui-ci est trop foncé, en le faisant bouillir avec 1/2 partie d'eau, 1/10 de son poids d'acide azotique ordinaire et en projetant dans le liquide des petites portions de chlorate de potasse; par le refroidissement, le sel cristallise presque incolore.

L'urée peut aussi être précipitée de l'urine concentrée sous la forme d'oxalate peu soluble, au moyen de l'acide oxalique. On décompose ensuite l'oxalate d'urée, $C^2H^2O^4 2[CO(AzH^2)^2]$, par de la craie en poudre, on filtre et on évapore le liquide (Berzélius).

Préparation de l'urée artificielle. — On commence par former du

cyanate de potasse (voyez, pour les détails, *Acide cyanique*, t. II, p. 597) en grillant un mélange de cyanure jaune desséché en poudre et de bioxyde de manganèse (parties égales à peu près ou 1 partie cyanure jaune et un peu plus de 0,5 partie de manganèse). Après réaction, la masse refroidie et pulvérisée est épuisée par l'eau froide, dans laquelle on a fait dissoudre 205 parties de sulfate d'ammoniaque pour 280 parties de cyanure jaune. On filtre et on concentre au bain-marie, en séparant de temps à autre les dépôts de sulfate de potasse formés. Pendant cette évaporation, le cyanate d'ammoniaque, résultat de la double décomposition, se change par transposition moléculaire en urée. Le résidu desséché est repris par l'alcool fort, qui ne dissout que l'urée et l'abandonne en beaux cristaux prismatiques, après distillation partielle (Liebig, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XXXVIII, p. 108).

Pour réussir, il est nécessaire de bien dessécher le cyanure jaune et le bioxyde de manganèse; la calcination et le grillage doivent être complets sans être poussés trop loin, de manière à ne pas laisser de cyanure jaune non oxydé. Avec des soins, les rendements sont presque théoriques et correspondent au cyanure de potassium contenu dans le prussiate employé.

Propriétés. — L'urée cristallise en longs prismes aplatis, à quatre pans, appartenant au second système, incolores, inodores, d'une saveur fraîche et amère, anhydres et non déliquescents. A 15°, elle se dissout dans son propre poids d'eau, avec abaissement de température. Mélangée à certains sels hydratés, elle se liquéfie aux dépens de leur eau de cristallisation (sulfate de soude). Elle se dissout dans 5 parties d'alcool froid d'une densité de 0,816 (alcool à 95 pour 100 en volumes) et dans 1 partie d'alcool bouillant; l'éther la dissout fort peu.

Elle fond à 132° lorsqu'elle est pure, à 120° (Wœhler) si elle n'est pas complètement exempte de certains principes étrangers.

Un peu au-dessus de son point de fusion, elle commence à se décomposer en dégageant de l'ammoniaque par une sorte d'ébullition.

Sa décomposition sèche donne des produits divers en proportions variées, suivant la température et la conduite du feu; on peut les envisager comme les termes de plusieurs réactions simultanées.

Entre 150 et 170°, on obtient en même temps de l'ammoniaque, de l'acide carbonique, de l'eau, de l'acide cyanurique, du biuret ou amide allophanique (voyez *Acide allophanique*, t. II, p. 560) et de l'ammélide.

Un peu au-dessus de 130°, les produits principaux sont l'ammoniaque, l'acide carbonique, l'eau et l'ammélide[1].

1 L'ammélide est un corps assez complexe, dont la composition est représentée par

Les équations suivantes rendent compte de la genèse de ces dérivés :

$$8[\underset{\text{Urée.}}{\mathrm{CH^4Az^2O}}] = 2\mathrm{CO^2} + \underset{\text{Ammélide.}}{\mathrm{C^6H^9Az^9O^3}} + 7\mathrm{AzH^3} + \mathrm{H^2O},$$

$$2(\mathrm{CH^4Az^2O}) = \mathrm{AzH^3} + \underset{\text{Biuret.}}{\mathrm{C^2H^5Az^3O^2}} \text{ ou } \mathrm{CO(AzH^2)[AzH.CO.AzH^2]},$$

$$3(\mathrm{CH^4Az^2O}) = \underset{\text{Acide cyanurique}}{(\mathrm{CAzHO})^3} + 3\mathrm{AzH^3}.$$

Les produits distillés contiennent toujours de l'urée, qui semble, par conséquent, être volatile sans décomposition ; mais l'origine de cette urée peut s'expliquer autrement. L'acide cyanurique chauffé donne de l'acide cyanique volatil qui, rencontrant de l'ammoniaque, reproduit l'urée.

L'hydratation de l'urée et le retour au carbonate d'ammoniaque s'effectue sous l'influence de l'eau seule à 140° ; elle est notablement favorisée par l'intervention des acides ou des bases alcalines. Certains organismes cellulaires, et notamment la torulacée, qui constitue le ferment ammoniacal de l'urine, ou plutôt le ferment soluble qu'elle sécrète, opèrent très rapidement la conversion de l'urée en carbonate d'ammoniaque (voyez *Fermentations*).

Nous mentionnerons comme particulièrement intéressantes, puisqu'elles peuvent être utilisées pour le dosage, l'action de l'acide azoteux, des hypochlorites et des hypobromites alcalins. Avec les hypochlorites et les hypobromites alcalins, en présence d'un excès d'alcali, l'urée est convertie en azote, qui se dégage, et en acide carbonique, qui reste combiné à l'alcali :

$$\mathrm{CO(AzH^2)^2} + \left\{\begin{matrix} 3\mathrm{ClHO} \\ \text{ou } 3\mathrm{BrHO} \end{matrix}\right. = \mathrm{CO^2} + \mathrm{Az^2} + \mathrm{H^4O^2} + \left\{\begin{matrix} 3\mathrm{ClH} \\ \text{ou } 3\mathrm{BrH}. \end{matrix}\right.$$

Le chlore, en présence de l'eau, donne également de l'acide carbonique, de l'azote et de l'acide chlorhydrique :

$$\mathrm{CO(AzH^2)^2} + \mathrm{H^2O} + 6\mathrm{Cl} = 6\,\mathrm{ClH} + \mathrm{CO^2} + \mathrm{Az^2},$$

tandis que le chlore sec, réagissant sur l'urée fondue, produit de l'acide cyanurique (voyez *Acide cyanurique*, t. II, p. 615). Un mélange fait à froid de 1 molécule d'acide azoteux et de 2 molécules d'urée fournit de

mule $\mathrm{C^6H^9Az^9O^3}$. Il prend naissance par l'action des acides ou des alcalis sur l'amméline ou mélam,

$$2(\underset{\text{Amméline.}}{\mathrm{C^3H^5Az^5O}}) + \mathrm{H^2O} = \underset{\text{Ammélide.}}{\mathrm{C^6H^9Az^9O^3}} + \mathrm{AzH^3}.$$

On peut l'envisager comme une combinaison de cyanuramide et d'acide cyanurique $(\mathrm{CAzHO})^3 + [\mathrm{CAz(AzH^2)}]^3$; l'amméline se comporte comme une amide intermédiaire de l'acide cyanurique tribasique, $\mathrm{Cy^3(OH)(AzH^2)^2}$.

l'azote, de l'acide carbonique et du carbonate d'ammoniaque :

$$2[\text{CO}(\text{AzH}^2)^2] + \text{Az}^2\text{O}^3 = \underset{4\text{ vol.}}{\text{Az}^4} + \underset{2\text{ vol.}}{\text{CO}^2} + \text{CO}(\text{OAzH}^4)^2.$$

Si l'on ajoute, au contraire, une quantité suffisante d'acide azoteux à une solution chaude d'urée, on a

$$\text{CO}(\text{AzH}^2)^2 + \text{Az}^2\text{O}^3 = \underset{4\text{ vol.}}{\text{Az}^4} + \underset{2\text{ vol.}}{\text{CO}^2} + \text{H}^4\text{O}^2.$$

Mise en conflit avec un grand nombre de corps, l'urée donne lieu à des réactions intéressantes, que nous retrouverons en temps et lieu, et qu'il est inutile d'énumérer pour le moment Les plus importantes sont celles qui fournissent les urées substituées ou composées. On peut, en effet, remplacer en tout ou en partie les 4 atomes d'hydrogène des deux groupes amidogènes de la carbamide par des quantités équivalentes d'un élément ou d'un groupement complexe (radical). C'est ainsi qu'un mélange d'urée et de nitrate d'argent en solution aqueuse donne, par l'addition de potasse, un précipité blanc-jaunâtre d'urée diargentique :

$$\text{CO}(\text{AzHAg})^2.$$

L'urée, comme beaucoup de composés amidés, est susceptible de s'unir directement et par addition pure et simple à un assez grand nombre d'acides. Les acides monobasiques se combinent à 1 molécule d'urée, les acides polybasiques à un nombre de molécules égal à leur degré de basicité. Parmi les combinaisons de cet ordre qui méritent d'être particulièrement signalées, nous avons :

Le *nitrate d'urée*, $[\text{CO}(\text{AzH}^2)^2 . \text{AzO}^5\text{H}]$ ou $\text{C}^2\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^2\ \text{AzO}^5\text{HO}$. Il cristallise en prismes ou en larges feuillets incolores et brillants. Peu soluble dans l'eau froide, dans l'alcool et dans l'acide azotique concentré et froid, il se dissout assez bien dans l'eau bouillante. On utilise sa facile séparation sous l'influence d'un excès d'acide azotique pour isoler et reconnaître l'urée dans les liqueurs qui en contiennent.

Le *chlorhydrate d'urée*, $[\text{CO}(\text{AzH}^2)^2 . \text{ClH}]$, se forme avec élévation de température par l'union du gaz chlorhydrique avec l'urée sèche. La masse fond et se prend en cristaux par refroidissement. Chauffé à 145°, il se décompose en sel ammoniac et en acide cyanurique.

L'*oxalate d'urée*, $[(\text{CO}(\text{AzH}^2)^2)^2 . \text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4]$, exige pour se dissoudre 23 parties d'eau à 25° ; la présence d'un excès d'acide oxalique diminue encore sa solubilité. Il se précipite sous la forme d'une poudre blanche, cristalline. En raison du peu de solubilité de l'oxalate d'urée, on précipite quelquefois l'urée par l'acide oxalique.

L'urée entre également en combinaison avec certains oxydes métalliques.

En dissolvant jusqu'à saturation de l'oxyde de mercure dans une solution bouillante d'urée, il se forme, après addition d'un peu d'urée, un dépôt blanc, pulvérulent, renfermant $\text{CO}(\text{AzH}^2)^2 . \text{HgO}$.

Une solution d'urée mélangée de potasse caustique précipite par le bichlorure de mercure des flocons gélatineux, jaune clair, qui deviennent grenus et jaune-rougeâtre en se déshydratant par l'ébullition; ils renferment 2 molécules d'urée unies à 3 molécules d'oxyde de mercure $2[\text{CO}(\text{AzH}^2)] . 3\text{HgO}$.

Enfin, le précipité produit par le nitrate mercurique dans une solution aqueuse et étendue d'urée, si l'on a soin de neutraliser à mesure par l'eau de baryte, renferme 1 molécule d'urée et 2 molécules d'oxyde de mercure $\text{CO}(\text{AzH}^2)^2 . 2\text{HgO}$.

Parmi les sels susceptibles de se combiner à l'urée nous citerons : les azotates de chaux, de magnésie, d'oxyde mercurique, de soude; les chlorures de sodium, de mercure.

Analyse. — Avant de pouvoir affirmer la présence de l'urée dans un liquide de l'organisme ou dans un liquide quelconque, il est indispensable d'isoler ce corps en nature, sous la forme de cristaux et de le caractériser par sa manière d'être : avec l'acide azotique (*cristallisation de nitrate d'urée*); avec l'acide oxalique (*précipitation des grains cristallins d'oxalate d'urée*); avec l'acide azoteux (*dégagement d'azote et d'acide carbonique, volumes inégaux*); avec l'hypobromite de soude alcalin (*dégagement d'azote*).

La séparation de l'urée dans un mélange complexe, tel que ceux qui se présentent dans les liquides de l'organisme, n'est pas toujours aisée. La solution, quelle qu'elle soit, neutralisée au besoin si elle est acide ou alcaline, et filtrée, doit être évaporée dans le vide, à la trompe, au moyen de l'appareil de la figure 103, t. I, p. 91. Le résidu est repris par l'alcool fort bouillant, et la solution alcoolique filtrée est distillée.

On dissout l'extrait alcoolique dans un peu d'eau, on filtre au besoin pour séparer des traces de graisse et l'on caractérise ensuite l'urée dans cette solution par les acides nitrique, oxalique, etc. L'examen microscopique des dépôts cristallisés que l'on suppose être de l'oxalate ou du nitrate d'urée devient utile dans les cas où l'on n'a que de petites quantités de produit.

Le dosage de l'urée s'opère directement avec la liqueur primitive, comme dans le cas de l'urine, ou avec l'extrait aqueux purifié d'après les indications précédentes. Plusieurs procédés ont été proposés à cet effet; ils utilisent les réactions caractéristiques développées plus haut.

La *méthode par liqueurs titrées de Liebig* est fondée sur la précipi-

tation de l'urée par le nitrate mercurique, en solution neutre, et sur la formation d'un composé $CO(AzH^2)^2 . 2HgO$. Il en résulte que 60 grammes d'urée correspondent à 432 grammes d'oxyde de mercure, 10 grammes d'urée valant 72 grammes d'oxyde de mercure. Si l'on dissout ce poids d'oxyde pur dans l'acide azotique et si l'on forme 1 litre, après avoir éliminé l'acide en excès par évaporation, chaque centimètre cube de la solution équivaudra à $0^{gr},01$ d'urée. Sans se fier d'une manière absolue aux résultats de ce calcul, on prépare une solution nitrique contenant environ 72 grammes d'oxyde de mercure par litre, mais avec un léger excès, et on détermine sa relation en volumes par rapport à une solution d'urée à 10 grammes par litre, puis on ajoute la quantité d'eau nécessaire pour l'amener à l'équivalence de volume.

Le titrage exigeant autant que possible une solution neutre, on a proposé des additions successives de carbonate de soude, d'eau de baryte; le mieux est de délayer, dans la solution d'urée soumise à l'essai, du carbonate de chaux fraîchement précipité et d'ajouter la solution mercurielle avec une burette. Reste à saisir le point d'arrêt, ce qui n'est pas possible, à moins d'un artifice, dans une liqueur trouble comme celle qu'on obtient et où le précipité se dépose lentement. A cet effet, on prélève de temps en temps quelques gouttes du liquide que l'on place sur un verre de montre au-dessus d'un papier noir et l'on y ajoute une goutte ou deux d'une solution de bicarbonate de soude. Tant que l'urée est en excès par rapport au nitrate mercurique, on verra apparaître un précipité blanc; si au contraire le sel de mercure domine, le bicarbonate de soude provoque la coloration jaune du précipité. C'est là le point d'arrêt. Cette méthode est susceptible de fournir des résultats exacts avec des solutions d'urée pure, quand les degrés de concentration ne s'éloignent pas trop de ceux de la liqueur normale d'urée qui a servi à établir le titre de la solution mercurielle; mais la présence de certains composés étrangers, et notamment des chlorures alcalins, apporte des causes de perturbation sérieuses et dont il faut savoir tenir compte par des corrections. Pour ces raisons on a généralement renoncé au procédé Liebig de dosage de l'urée dans les liquides de l'économie animale.

Le *procédé de Millon* repose sur l'action d'un excès d'acide azoteux, à chaud, qui donne, comme nous l'avons vu, 2 volumes d'azote et 1 volume d'acide carbonique. L'acide azoteux est fourni par le réactif de Millon, préparé en dissolvant à une douce chaleur 125 grammes de mercure dans 170 grammes d'acide azotique pur à 36°,5 de l'aréomètre de Baumé et en étendant la liqueur de son propre volume d'eau. On mélange 10 centimètres cubes d'urine avec 12 à 15 centimètres cubes de réactif et on chauffe légèrement pour favoriser la décomposi-

tion. Pour le dosage, on peut peser l'acide carbonique en l'absorbant dans un appareil à boules de Liebig contenant de la potasse, comme le faisait Millon, ou bien opérer dans un appareil analogue à ceux qui servent au dosage par différence de l'acide carbonique des carbonates, la perte de poids indiquant l'azote et l'acide carbonique dégagés et permettant de calculer la quantité correspondante d'urée (Boymond, Hétet).

Dans le procéde Boymond, on emploie un flacon à trois tubulures dans lequel on introduit 10 centimètres cubes d'urine par l'une des tubulures; la seconde porte un entonnoir à robinet qui contient 12 centimètres cubes de réactif mercuriel; la troisième tubulure sert à l'échappement des gaz et offre un dispositif laveur, recevant une bouillie de sulfate de fer en poudre et d'acide sulfurique concentré pour dessécher et arrêter les vapeurs nitreuses. On pèse avant et après avoir laissé couler le nitrate mercureux dans le vase. La perte de poids équivaut au mélange à volumes inégaux d'azote et d'acide carboniques secs; multipliée par $0^{gr},8333$, elle donne le poids de l'urée.

Enfin, on peut aussi verser dans un tube fermé par un bout et gradué : 1° 5 centimètres cubes de réactif; 2° une colonne de 8 centimètres de chloroforme; 3° 2 centimètres cubes d'urine ou du liquide chargé d'urée; 4° enfin de l'eau pour achever de remplir le tube. Les liquides superposés ainsi par ordre de densités ne se mélangent pas; on ferme avec le doigt, on agite vivement sous l'eau après avoir renversé le tube et on laisse s'écouler le chloroforme pour faire place aux gaz; il ne reste plus qu'à absorber l'acide carbonique en agitant avec un peu de potasse et à lire le volume de l'azote.

1 milligramme d'urée $= 0^{cc},3727$ d'azote (Bouchard).

Les *méthodes de Davy*, *Leconte*, *Knop*, *Yvon*, sont toutes fondées sur un même principe, celui de la décomposition de l'urée par les hypochlorites ou par les hypobromites alcalins. Les derniers sont plus avantageux.

Dans 30 grammes de lessive de soude ordinaire à 36 degrés Baumé, étendus de 125 grammes d'eau, on dissout à froid 5 grammes de brome.

L'appareil d'Yvon, dans lequel s'opère le dosage, se compose d'un tube épais en cristal, d'une longueur de 40 centimètres, ouvert aux deux bouts et partagé aux trois quarts de sa hauteur, à partir du bas, au moyen d'un robinet en verre. Chaque portion est graduée en dixièmes de centimètre cube; le zéro commun correspond au robinet. Celui-ci étant ouvert, on enfonce le tube dans une cuve à mercure profonde, de manière à faire affleurer intérieurement le mercure au niveau du robinet que l'on ferme; en soulevant le tube et en le main-

tenant fixé au moyen d'une pince et d'un support, la partie inférieure fait office de tube ou d'éprouvette remplie de mercure. On verse dans le tube supérieur vide 5 centimètres cubes d'un mélange d'urine avec 9 fois son volume d'eau ; il suffit d'ouvrir le robinet avec précaution pour laisser couler dans le tube inférieur tout le liquide ; on rince une fois avec de l'eau qui est également transvasée ; enfin on fait passer dans le tube inférieur, par le même mécanisme, 5 à 10 centimètres cubes d'hypobromite alcalin. La réaction commence aussitôt et se termine rapidement ; l'appareil est transporté sur une terrine remplie d'eau, en bouchant avec le doigt pendant le trajet. Le mercure et la lessive alcaline qui a absorbé tout l'acide carbonique s'écoulent ; on note le volume de l'azote, en faisant les corrections relatives à la température, à la hauteur barométrique et à la tension de la vapeur d'eau. On a, pour le poids x en centigrammes de l'urée, $x = \frac{v}{4}$ (approximativement).

Cette méthode, appliquée à l'urine et aux liquides animaux, est sujette à quelques causes de perturbation, dépendant de la présence de composés distincts de l'urée et qui peuvent également donner de l'azote par les hypobromites ; tels sont la créatinine, la créatine, etc.

Usages. — L'urée n'a reçu que des applications scientifiques et de laboratoire. Dans l'économie animale elle joue un rôle très important, qui sera étudié plus tard (*Chimie biologique*).

Acide carbamique, $\text{CAzH}^3\text{O}^2 = \text{CO}(\text{AzH}^2)(\text{OH})$.

L'acide carbamique représente de l'acide carbonique normal qui aurait subi une fois seulement la réaction génératrice des amides (acide + ammoniaque — eau). On ne le connaît pas à l'état de liberté, mais on a obtenu ses éthers composés $\text{CO}(\text{AzH}^2)(\text{OR})$; R = un radical alcoolique ; ils seront étudiés en chimie organique sous les noms d'*uréthanes*.

Le carbamate d'ammoniaque se forme par l'action du gaz acide carbonique sec sur le gaz ammoniac ou sur une solution d'ammoniaque dans l'alcool absolu. Les deux corps se combinent dans le rapport de 1 volume d'acide carbonique à 2 volumes d'ammoniaque ; le produit offre les caractères du sel ammoniacal d'un acide amidé monobasique :

$$\text{CO}^2 + 2\text{AzH}^3 = \text{CO}(\text{AzH}^2)(\text{OAzH}^4).$$

C'est une poudre blanche qui se volatilise à 60°, en se dédoublant en ses constituants et qui s'hydrate facilement et se convertit en carbonate d'ammoniaque.

Acide allophanique, $C^2H^4Az^2O^3 = CO(AzH^2)$ [$AzH . CO . OH$].

Cet acide, dont on ne connaît que les éthers formés par l'action de la vapeur d'acide cyanique sur les alcools anhydres, est envisagé comme de l'urée dans laquelle 1 atome d'hydrogène de l'un des groupes AzH^2 est remplacé par le groupe CO^2H, caractéristique de tous les acides organiques. Lorsqu'on cherche à l'isoler, il se dédouble en urée et en gaz carbonique (voyez *Allophanates d'éthyle*, etc.).

Biuret ou allophanamide, $C^2H^5Az^3O^2 = CO(AzH^2)(AzH . CO . AzH^2)$.

Nous avons vu que le biuret prend naissance par la décomposition sèche de l'urée, à 150 ou 160°, surtout en présence d'un peu de phénol ; on l'obtient aussi par l'action de l'ammoniaque aqueuse à 100° sur l'éther allophanique. Cette synthèse le rattache à l'acide allophanique comme dérivé amidé, AzH^2 remplaçant OH dans le groupe CO^2H. Il cristallise en longues aiguilles incolores, contenant 1 molécule d'eau, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool. Il fond à 190° et se décompose à une température un peu plus haute en ammoniaque et en acide cyanurique :

$$\underset{\text{Biuret.}}{3(C^2H^5Az^3O^2)} = \underset{\text{Acide cyanurique.}}{2(C^3Az^3H^3O^3)} + 3AzH^3.$$

Sa solution aqueuse se colore en rouge par l'addition d'un sel de cuivre et de potasse caustique.

Carbonylurée, $C^5Az^4H^6O^3 = CO(AzH^2)(AzH . CO . AzH)(AzH^2)CO$.

Le mode de formation de ce corps justifie le nom et la constitution qu'on lui attribue. Il résulte, en effet, de l'action de 1 molécule d'oxychlorure de carbone sur 2 molécules d'urée. Chacune d'elles perd 1 atome d'hydrogène, qui se sépare avec le chlore de $COCl^2$ à l'état d'acide chlorhydrique. Les deux résidus incomplets s'unissent à CO, chacun prenant la place de 1 atome de chlore. On chauffe pendant plusieurs jours à 100° de l'urée avec de l'oxychlorure de carbone.

C'est une poudre cristalline blanche, peu soluble à froid dans l'eau et dans l'alcool, plus soluble dans l'eau chaude, insoluble dans l'éther. La chaleur la décompose en ammoniaque et en acide cyanurique :

$$C^5Az^4H^6O^3 = C^3Az^3H^3O^3 + AzH^3.$$

Elle ne se combine ni aux bases, ni aux acides.

Dérivés ammoniacaux de l'acide sulfocarbonique.

A l'urée ou carbamide correspond la sulfo-urée ou sulfocarbamide $\text{CS}(\text{AzH}^2)^2$; à l'acide carbamique $\text{CO}(\text{AzH}^2)(\text{OH})$ se rattachent deux dérivés : l'acide sulfocarbamique $\text{CS}(\text{AzH}^2)(\text{SH})$ et l'acide oxysulfocarbamique $\text{CO}(\text{AzH}^2)(\text{SH})$.

Sulfocarbamide ou sulfo-urée, $\text{CS}(\text{AzH}^2)^2$.

La sulfo-urée, découverte par Reynolds (*Journ. Chem. Soc. London*, (2), t. VII, p. 1), se forme principalement dans deux réactions tout à fait parallèles à celles qui produisent l'urée.

1° Le sulfocyanate d'ammoniaque sec, chauffé pendant 2 heures à 160-170°, éprouve, comme le cyanate, une modification moléculaire qui le convertit en sulfo-urée. La transformation est partielle et n'atteint que 20 pour 100 environ du produit total ; la réaction est, en effet, limitée par la transformation inverse de la sulfo-urée en sulfocyanate, transformation qui s'effectue à la même température. Le résidu étant dissous à 80° dans son poids d'eau, la liqueur abandonne le corps par refroidissement sous la forme de fines aiguilles soyeuses, que l'on purifie par des cristallisations répétées dans l'eau bouillante.

2° L'eau en s'unissant à la cyanamide CAz^2H^2 engendre l'urée ; l'hydrogène sulfuré se fixe sur le même produit et donne de la sulfo-urée :

$$\text{CAz}^2\text{H}^2 + \text{SH}^2 = \text{CS}(\text{AzH}^2)^2.$$

Réciproquement, les agents oxydants, tels que l'oxyde de mercure, le bioxyde de plomb en présence de l'acide acétique, régénèrent la cyanamide en donnant de l'eau et du soufre ou du sulfure de mercure.

La sulfo-urée cristallise par le refroidissement de sa solution étendue en gros prismes rhombiques. Elle se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool, beaucoup moins dans l'éther. 1 partie se dissout dans 11 parties d'eau froide. Elle fond à 149° et forme, comme l'urée, des combinaisons avec les acides, les oxydes et les sels.

Acide sulfocarbamique, $\text{CS}(\text{AzH}^2)(\text{SH})$.

On obtient le sel ammoniacal $\text{CS}(\text{AzH}^2)(\text{SAzH}^4)$ par l'action du sulfure de carbone sur une solution alcoolique d'ammoniaque. L'acide peut être mis en liberté par l'acide chlorhydrique. Il est solide et très instable ; soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Acide oxysulfocarbamique, $\text{CO}(\text{AzH}^2)(\text{SH})$.

On ne connaît que son sel ammoniacal, obtenu par l'action de l'oxysulfure de carbone sur une solution alcoolique d'ammoniaque. Il forme des cristaux incolores très instables.

Amide formique, $\text{COH}(\text{AzH}^2)$.

L'amide formique ou formiamide prend naissance dans les conditions générales de synthèse des amides : déshydratation du formiate d'ammoniaque sous l'influence de la chaleur; action de l'ammoniaque sur l'éther formique.

On chauffe pendant 48 heures de l'éther formique sec, saturé de gaz ammoniac, à 100° et en tube scellé, puis on distille en recueillant ce qui passe vers 190°.

Le formiate d'ammoniaque chauffé à 140° avec la moitié de son poids d'urée transforme celle-ci en carbonate d'ammoniaque et se change en formiamide :

$$2[\text{CO}\text{H}(\text{O}\text{AzH}^4)] + \text{CO}(\text{AzH}^2)^2 = 2[\text{CO}\text{H}(\text{AzH}^2)] + \text{CO}(\text{O}\text{AzH}^4)^2.$$

C'est un liquide incolore, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther, distillant vers 190° avec décomposition partielle en ammoniaque et en oxyde de carbone :

$$\text{CO}\text{H}(\text{AzH}^2) = \text{CO} + \text{AzH}^3.$$

Si la pression est assez diminuée pour amener le point d'ébullition à 140°, la formiamide distille intacte.

Sous l'influence de l'acide phosphorique anhydre, elle perd de l'eau et se change en acide cyanhydrique :

$$\text{CO}\text{H}(\text{AzH}^2) = \text{CAzH} + \text{H}^2\text{O}.$$

Dérivés ammoniacaux de l'acide oxalique.

L'acide oxalique, $\text{C}^2\text{O}^2(\text{O}\text{H})^2$, bibasique comme l'acide carbonique, engendre deux dérivés amidés : le dérivé neutre, $\text{C}^2\text{O}^2(\text{AzH}^2)^2$, est connu sous le nom *oxamide;* il offre un intérêt historique, comme étant le premier représentant de la classe des amides obtenu par déshydratation d'un sel ammoniacal (Dumas, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), t. XLIV, p. 129. 1830, et t. LIV, p. 240) ; le dérivé acide ou acide

oxamique, $C^2O^2(OH)(AzH^2)$, a été découvert par Balard, en 1842 (*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. IV, p. 93).

Oxamide, $C^2O^2(AzH^2)^2$.

On le rencontre en petites quantités parmi les produits de la distillation sèche de l'oxalate neutre d'ammoniaque. Quand on soumet ce sel à la distillation, il perd de l'eau d'abord, ses cristaux deviennent opaques, puis la matière fond et bouillonne, mais seulement dans les portions qui reçoivent plus immédiatement l'impression du feu. Les parties qui fondent se détruisent et disparaissent rapidement ; on ne trouve à la fin qu'une trace de produit charbonneux très léger dans la cornue. Tout le reste s'est volatilisé. Le récipient contient de l'eau chargée de carbonate d'ammoniaque et tenant en suspension une matière floconneuse, d'un blanc sale; c'est l'*oxamide*. Pendant tout le cours de la distillation, il se dégage des gaz dont la nature varie avec le moment de l'observation. Au commencement on obtient de l'ammoniaque, puis bientôt après de l'acide carbonique mélangé de son volume environ d'oxyde de carbone; à la fin on voit apparaître du cyanogène. 100 parties d'oxalate d'ammoniaque ne donnent ainsi que 4 à 5 parties d'oxamide.

Un procédé plus avantageux consiste à mettre en présence l'ammoniaque aqueuse et l'éther oxalique. Le rendement est théorique et la double décomposition s'effectue à froid en quelques instants, l'oxamide se précipitant sous la forme d'une poudre blanche, en raison de son insolubilité dans l'eau.

Cette réaction avait été observée en 1817 par Bauhof, qui méconnut la véritable nature du précipité obtenu; elle fut étudiée de nouveau par Liebig (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. IX, p. 11 et 129) et par M. Dumas; ils établirent l'identité de l'oxamide et du composé de Bauhof.

L'oxamide se présente sous la forme d'une poudre cristalline, blanche et légère, sans odeur ni saveur, neutre et insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool, un peu soluble dans l'eau bouillante. Elle se volatilise partiellement en se décomposant.

Les produits de sa décomposition sont l'eau, l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, l'ammoniaque et le cyanogène.

Il est à remarquer qu'entre l'oxamide $C^2H^4Az^2O^2$ et le cyanogène C^2Az^2 il n'y a qu'une différence de 2 molécules d'eau en plus : relation qui s'accorde avec la transformation de l'oxamide en cyanogène sous l'influence de l'acide phosphorique anhydre et avec la formation de l'oxamide par hydratation spontanée du cyanogène en solution aqueuse.

A 200° l'oxamide fixe les éléments de l'eau et se change en oxalate d'ammoniaque ; l'hydratation est facilitée par l'intervention des acides ou des alcalis.

En s'oxydant sous l'influence de l'oxyde de mercure sec, elle donne de l'acide carbonique et de l'urée :

$$C^2O^2(AzH^2)^2 + O = CO^2 + CO(AzH^2)^2.$$

Il est facile de voir qu'elle peut donner lieu à des substitutions multiples (quadruples), l'hydrogène des groupes amidogènes cédant la place à des éléments ou à des radicaux composés.

Acide oxamique, $C^2O^2(AzH^2)(OH)$.

Pour préparer l'acide oxamique au moyen de l'oxalate acide d'ammoniaque, on chauffe le sel entre 220 et 230°. Il se dégage d'abord de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et des vapeurs d'acide formique et d'oxamide. On interrompt l'opération lorsqu'il commence à passer du cyanhydrate et du carbonate d'ammoniaque. Le résidu dans la cornue est dissous dans l'eau, saturé par de l'ammoniaque et précipité par une solution concentrée d'un sel de baryte ; l'oxamate de baryte qui se sépare est purifié par cristallisation et décomposé par une dose équivalente d'acide sulfurique ; enfin le liquide filtré est concentré.

On l'obtient encore par l'ébullition prolongée de l'oxamide avec beaucoup d'eau ammoniacale. L'oxamate d'ammoniaque formé dans ces circonstances est décomposé par l'acide chlorhydrique, qui laisse déposer l'acide oxamique :

$$C^2O^2(AzH^2)^2 + H^2O = C^2O^2(AzH^3)(OAzH^4)$$

C'est une poudre cristalline blanche, peu soluble dans l'eau froide et qui se transforme rapidement par l'ébullition avec l'eau seule en oxalate acide d'ammoniaque.

CHAPITRE X

AZOTURE DE CARBONE OU CYANOGÈNE ET DÉRIVÉS DU CYANOGÈNE

Par la multiplicité des corps qui en dérivent et grâce à son rôle de radical composé, l'azoture de carbone ou cyanogène offre une importance toute spéciale. Beaucoup de combinaisons cyaniques, telles que le bleu de Prusse, les prussiates, l'acide prussique, avaient été préparées longtemps avant que Gay-Lussac réussît à isoler le radical cyanogène. La découverte du bleu de Prusse, premier terme connu de cette série de corps, fut due à un hasard heureux. Diesbach, de Berlin, voulant fabriquer une laque de cochenille avec de l'alun et du sulfate ferreux, fit intervenir pour la précipitation une potasse qui avait servi à Dippel dans ses expériences sur l'huile animale[1]. Il fut étonné d'obtenir un précipité bleu au lieu de la laque rouge ordinaire. Dippel, prévenu de cet accident, soupçonna que le traitement auquel la potasse avait été soumise n'était pas étranger au résultat, et ne tarda pas à reproduire la formation du bleu avec le seul concours de l'alun, du vitriol vert et de *son* alcali. Commencée en 1710, à la suite des expériences précédentes, la fabrication du *bleu de Prusse* resta un secret jusqu'à ce que Woodward en publiât le procédé dans les *Transactions philosophiques de* 1724. On calcinait au rouge un mélange de carbonate de potasse et de sang desséché; la masse était lavée à l'eau et les liqueurs concentrées étaient mêlées avec une solution d'alun et de vitriol vert. Le précipité verdâtre qui prend naissance dans ces conditions était recueilli, lavé et traité par l'acide muriatique, puis enfin lavé et séché. Peu de temps après, Brown reconnaissait que l'alun ne joue aucun rôle dans la génération de la couleur et que la teinte verte du premier dépôt est due à la présence d'oxyde de fer qu'enlève l'acide muriatique.

1. Dippel préparait l'huile animale qui porte son nom en distillant un mélange de sang desséché et de potasse.

Les travaux de Macquer et de plusieurs autres chimistes, parmi lesquels on peut citer Bergman, éclairèrent quelques points de détail concernant l'histoire du bleu de Prusse et de la matière colorante qu'il renferme, mais sans donner une notion approchée de sa composition. On savait, entre autres choses, que le bleu de Prusse, calciné à l'air, laisse un résidu d'oxyde de fer; que les alcalis caustiques, bouillis avec lui, le décolorent en fournissant des solutions qui, comme l'alcali calciné avec le sang, jouissent de la propriété de précipiter en bleu les dissolutions acides de fer.

Macquer considéra cette matière colorable, extraite du bleu de Prusse, comme du fer sursaturé de phlogistique, et lui donna le nom d'*alcali phlogistiqué*. En 1782, Scheele[1] parvint à isoler l'acide qui développe le bleu avec le concours d'un alcali et d'un sel de fer. Guyton de Morveau le nomma *acide prussique*. Voici quelques détails sur les expériences de Scheele : L'éminent chimiste observa d'abord que l'*alcali prussien*[2], mis en solution au contact de l'air chargé d'acide carbonique, perd au bout de quelque temps ses qualités spéciales, et que le principe actif se retrouve dans l'atmosphère supérieure. Des bandelettes de papier trempées dans un solution de sulfate de fer, puis traitées par une lessive alcaline, étant exposées au-dessus d'une solution d'alcali prussien, dans une atmosphère d'acide carbonique, devenaient bleues lorsqu'on les acidulait avec de l'acide muriatique. Ayant ainsi constaté que le gaz carbonique déplace, sans la détruire, la matière chromogène de sa combinaison avec l'alcali, Scheele fit l'expérience suivante : Du bleu de Prusse fut bouilli avec de l'eau et de l'oxyde rouge de mercure. La couleur bleue disparut. Le liquide filtré, contenant une combinaison du principe actif avec l'oxyde de mercure, fut traité par de l'acide sulfurique et de la limaille de fer. Il se sépara du mercure métallique, tandis que le sulfate de fer et l'acide prussique restaient en solution. Ce dernier fut séparé par distillation. Scheele conclut de ses expériences que la matière colorante du bleu de Prusse est un composé d'ammoniaque et de charbon. De fait, il parvint à la reproduire en chauffant au rouge dans un creuset un mélange de charbon et de potasse et en ajoutant ensuite du sel ammoniac; la solution du résidu offrait tous les caractères du prussiate alcalin.

Les expériences de Berthollet, conduites avec une rare sagacité[3], établissent que l'acide prussique ne peut être qu'un composé d'azote, d'hydrogène et de carbone unis en proportions non encore déterminées. En se combinant à l'alcali et à l'oxyde de fer, il reproduit le sel double

1. Scheele, *Opuscules*, t. II, p. 141, et *Transactions de Stockholm pour* 1782 et 1783.
2. Alcali chauffé avec du sang et apte à produire du bleu avec les sels de fer.
3. *Ann. de Chim.*, t. 1, p. 50, 1787

connu sous les noms d'alcali phlogistiqué, de prussiate de potasse ferrugineux saturé, de prussiate de potasse et actuellement de cyanure jaune[1]. Les conclusions de Berthollet ne tardèrent pas à être confirmées, lorsque Clouët[2] réalisa la synthèse de l'acide prussique en dirigeant un courant de gaz ammoniac dans un tube en porcelaine chauffé au rouge vif et contenant du charbon.

En 1803, un pharmacien de Berlin, du nom de Schrader, démontra l'identité du principe odorant des amandes amères, de l'eau de laurier-cerise et de l'eau distillée de feuilles de pêcher avec l'acide prussique de Scheele.

Les choses en étaient là, lorsque Gay-Lussac entreprit ses recherches sur l'acide prussique et le cyanogène. Il démontra d'abord que l'acide prussique pur et anhydre constitue un liquide très volatil, bouillant à 26°,5 et solidifiable à — 15°[3]. Un peu plus tard (1814), dans son grand Mémoire sur l'iode, il émit l'opinion que l'acide prussique pourrait bien être constitué comme les hydracides du chlore et de l'iode et renfermer, uni à l'hydrogène, un radical composé de carbone et d'azote; enfin, en 1815[4], l'illustre savant établit la composition quantitative de l'acide prussique; il reconnaît que sa vapeur chauffée avec du potassium se décompose avec dégagement d'hydrogène et formation de cyanure de potassium; l'acide prussique, mis en présence de l'oxyde de mercure, donne de l'eau et du cyanure de mercure; enfin le cyanure de mercure se dédouble par la chaleur en mercure métallique et en gaz que Gaz-Lussac analyse et qu'il est amené à envisager comme le véritable radical de l'acide prussique et des cyanures métalliques, jouant dans ces composés le rôle du chlore dans l'acide chlorhydrique et dans les chlorures.

Tels sont les principaux traits du beau Mémoire de Gay-Lussac.

La découverte du cyanogène fournit le premier exemple d'un corps composé isolable ayant les fonctions d'un élément; aussi eut-elle un grand retentissement et influa-t-elle d'une manière très sérieuse sur les progrès de la chimie et sur les vues théoriques de l'époque.

Après cet aperçu historique des travaux qui amenèrent cette heureuse conquête de la science, nous étudierons les divers termes de la série cyanique.

1. Ce sel s'obtenait par l'ébullition d'une lessive de potasse caustique avec un excès de bleu de Prusse (Macquer).
2. *Ann. de Chim.*, t. XI, p. 30.
3. Mémoire lu à l'Institut, le 4 février 1811.
4. Mémoire lu à l'Institut, le 18 septembre 1815.

Cyanogène ou azoture de carbone $(C\,Az)^2 = Cy^2 = 52 = 2$ volumes ou $C^2\,Az = Cy = 26$

Le cyanogène est gazeux à la température et à la pression ordinaires; son odeur est particulièrement forte, pénétrante et caractéristique; il provoque une vive irritation des muqueuses et un larmoiement presque instantané. En solution aqueuse, sa saveur est piquante. La densité du gaz est égale à 1,8064 (Gay-Lussac). Il peut être assez facilement liquéfié et solidifié.

Le tableau suivant donne les tensions de vapeur du cyanogène liquide exprimées en colonnes mercurielles, pour des températures variant de 5 en 5 degrés. Elles ont été établies par Bunsen[1] (*Annales de Poggendorff*, t. XLVI, p. 101).

Températures.	Pressions en mètres.
— 20°.	0m,80
— 15°.	1m,10
— 10°.	1m,41
— 5°.	1m,73
+ 0°.	2m,07
+ 5°.	2m,44
+ 10°.	2m,88
+ 15°.	3m,33
+ 20°.	3m,80

Le cyanogène peut être condensé à la pression ordinaire au moyen d'un mélange de neige et de chlorure de calcium cristallisé: la liquéfac-

1. L'appareil dont s'est servi Bunsen pouvant être utiliser pour d'autres gaz liquéfiables, ammoniaque, acide sulfureux, et étant du reste très simple, nous croyons utile d'en donner la description en note. Il se compose : 1° d'un appareil producteur du gaz et d'un appareil dessé chant; ces deux pièces, devant varier avec la nature du gaz, ne font pas partie essentielle du système; 2° d'un tube condensateur du gaz en forme de V, étiré aux deux bouts, en verre, de 11 millimètres de diamètre intérieur et de 1mm,9 d'épaisseur de parois; 3° d'une caisse pour mélange réfrigérant dans laquelle le tube est immergé; le tube condensateur renferme un manomètre à air comprimé formé par un tube capillaire fermé par un bout, replié sur lui-même et offrant un développement de près de 1 mètre; son extrémité ouverte plonge dans un petit godet rempli de mercure et fournissant l'index; le tube manométrique bien calibré est partagé en millimètres. Après avoir réuni dans le tube condenseur une quantité convenable de liquide, on enlève l'appareil producteur; on ferme à la lampe l'orifice correspondant du tube condenseur, puis on retire celui-ci du mélange réfrigérant et on le maintient dehors en laissant bouillir le liquide jusqu'à ce que la colonne du manomètre reste stationnaire. A ce moment on remet le tube condenseur dans le mélange réfrigérant et l'on ferme l'autre extrémité à la lampe, en notant la pression barométrique du moment; il ne reste plus qu'à observer la hauteur du manomètre à diverses températures; les forces élastiques p correspondantes se déduisent de la formule

$$\frac{PV(P'-d)(1+0{,}00375t)}{P'v(1+0{,}00375\,\theta)}+d=p.$$

V, hauteur manométrique avant l'essai, à la pression barométrique P et à la température θ; v, hauteurs du manomètre pendant les essais aux températures t; P', pression barométrique au moment de la soudure définitive du tube à condensation; d, correction de la dépression capillaire du mercure dans le tube manométrique.

tion a lieu entre — 25 et — 30°. A une température un peu plus basse il se congèle sous la forme d'une masse cristalline, radiée, fusible à — 34°,4; à la pression de 750 millimètres, il bout à — 20°,7 du thermomètre à mercure.

La densité du cyanogène liquide prise à 17°,2 a été trouvée égale à 0,866.

A.-W. Hofmann (*Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, 1870, p. 663) a publié les données suivantes sur les changements d'état du cyanogène : A 20°, il se liquéfie sous une pression de 5 atmosphères; à 0°, sous une pression de 2,5 atmosphères; à — 21°, il se liquéfie à la pression ordinaire; le cyanogène se solidifie à peu près à la même température que le mercure.

Le dispositif que propose l'auteur pour arriver à la liquéfaction de quantités assez notables de cyanogène ne nous semble pas assez simple pour qu'il y ait intérêt à le donner ici; le lecteur pourra se renseigner à cet égard en lisant le Mémoire cité.

MM. Loir et Drion liquéfient facilement le cyanogène en dirigeant lentement ce gaz à travers un tube entouré d'éther dont on abaisse la température par une évaporation rapide, provoquée par insufflation d'air. Le changement d'état commence à se manifester à — 22°.

Suivant Gore, le cyanogène liquide dissout l'iode, le phosphore ordinaire, l'acide picrique, l'hydrate de chloral, le sucre de raisin; il est sans action sur les oxydes et les sels.

Nous ne possédons encore sur la solubilité du cyanogène dans divers liquides que les données peu étendues fournies par le mémoire de Gay-Lussac. A 20° l'eau en absorde environ 4 fois 1/2 et l'alcool 28 fois son volume. L'éther et l'essence de térébenthine en dissolvent à peu près autant que l'eau.

Préparation et circonstances dans lesquelles il se forme. — Nous avons vu plus haut comment Gay-Lussac isola pour la première fois le gaz cyanogène par la décomposition du cyanure de mercure sous l'influence de la chaleur :

$$[(\text{C}\,\text{Az})^2\text{Hg} = \text{Hg} + 2\,(\text{C}\,\text{Az})],$$
$$\text{C}^2\text{AzHg} = \text{Hg} + \text{C}^2\text{Az}.$$

Ce procédé est encore celui qui sert habituellement et qui paraît le plus avantageux, mais il réclame pour donner de bons résultats l'observation de certaines précautions déjà indiquées par Gay-Lussac. Le cyanure de mercure employé doit être parfaitement neutre et sec. Si l'on prépare le cyanure de mercure en faisant bouillir le bleu de Prusse avec un excès d'oxyde de mercure, en vue d'éliminer toute trace de fer, la liqueur contient en solution un oxycyanure ou une combinaison

de cyanure et d'oxyde; au lieu de déposer des prismes, elle cristallise en houppes; évaporée à sec, elle donne un résidu qui se charbonne facilement, même à 100°, et le cyanogène obtenu avec lui est mélangé d'acide carbonique et d'azote. On évite cet inconvénient en neutralisant dans la liqueur filtrée l'excès d'oxyde de mercure dissous par une addition convenable d'acide prussique ou même d'acide chlorhydrique. D'un autre côté, si le cyanure de mercure est humide, il fournit principalement par la décomposition sèche de l'acide carbonique, de l'ammoniaque et des vapeurs prussiques. C'est cette circonstance qui, au dire même de Gay-Lussac, empêcha Proust de découvrir le cyanogène. Ce chimiste avait, en effet, étudié les produits de l'action de la chaleur sur le cyanure de mercure, et, d'après la description de ses expériences, on peut affirmer qu'il opérait avec un sel humide. Le même inconvénient s'était révélé dans les premiers essais de Gay-Lussac et avait augmenté les difficultés et les incertitudes de ses analyses, jusqu'à ce qu'il parvint à reconnaître la cause des variations observées.

Avec le cyanure de mercure neutre et sec on n'obtient en fait de gaz que du cyanogène pur. Le sel est introduit dans une petite cornue en verre munie d'un tube de dégagement, que l'on chauffe avec précaution. La matière noircit, entre en demi-fusion, puis dégage, du commencement à la fin de l'opération, du cyanogène pur que l'on recueille sur la cuve à mercure. En même temps il se sublime du mercure, ainsi que du cyanure probablement régénéré par l'action du cyanogène sur la vapeur mercurielle. Il reste au fond de la cornue une substance amorphe, pulvérulente et noire, sur la nature de laquelle nous aurons à revenir.

La calcination du cyanure d'argent fournit également du cyanogène, mais le premier procédé est préférable; la décomposition du sel d'argent est souvent accompagnée d'un phénomène d'incandescence.

On peut aussi chauffer un mélange de 2 parties de cyanure jaune desséché et de 3 parties de bichlorure de mercure (Kemp) ou de cyanure de potassium et de bichlorure de mercure (Berzélius).

Nous connaissons déjà quelques-unes des conditions dans lesquelles le cyanogène prend naissance, non à l'état de gaz libre, mais en combinaison avec l'hydrogène et les métaux. Vu l'importance du sujet, nous passerons en revue les circonstances qui président à l'union du carbone avec l'azote. En général on peut dire qu'elle s'effectue toutes les fois que le carbone et l'azote se rencontrent à haute température, en présence d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, libre ou à l'état naissant. Ainsi, dans la production de l'alcali phlogistiqué, qui doit ses propriétés à la présence d'un cyanure alcalin, on calcine des matières ani-

males riches en carbone et en azote avec du carbonate de potasse. A la température de l'expérience, le carbone tend à séparer le métal alcalin (voyez la préparation des métaux alcalins par le procédé de Brunner). Le carbone, l'azote et le potassium se trouvent donc en présence et s'unissent à atomes égaux pour produire CAzK (cyanure de potassium). La même chose arrive lorsqu'on dirige un courant d'azote libre ou d'ammoniaque sur un mélange porté au rouge vif de carbonate alcalin et de charbon ou de carbonate de baryte et de charbon; ou bien encore lorsqu'on chauffe une matière organique azotée avec un fragment de potassium ou de sodium : toutes circonstances dans lesquelles on constate la formation de cyanures.

M. Berthelot a observé l'union directe de l'azote avec l'acétylène sous l'influence d'une série d'étincelles électriques éclatant dans un mélange de ces deux gaz dilué avec de l'hydrogène; on a $\text{C}^2\text{H}^2 + \text{Az}^2 = 2(\text{CAzH})$. Rapprochant cette expérience des précédentes, il admet que la formation d'un cyanure alcalin est précédée de celle d'un acétylure C^2K^2, qui fixerait ensuite l'azote comme le fait l'acétylène.

Un courant d'ammoniaque gazeuse passant sur du charbon chauffé au rouge vif fournit également de l'acide cyanhydrique, qui reste uni à de l'ammoniaque sous forme de cyanhydrate d'ammoniaque (Clouët) :

$$[\text{C} + 2\text{AzH}^3 = \text{CAzH} . \text{AzH}^3 + \text{H}^2],$$
$$\text{C}^2 + 2\text{AzH}^3 = \text{C}^2\text{AzH} . \text{AzH}^3 + \text{H}^2.$$

Kuhlmann avait pensé qu'il se formait en même temps du formène, mais le fait n'a pas été confirmé.

Un mélange d'oxyde de carbone et d'ammoniaque traversant un tube chauffé au rouge fournit aussi du cyanhydrate d'ammoniaque :

$$\text{CO} + 2\text{AzH}^3 = \text{CAz} . \text{AzH}^4 + \text{H}^2\text{O}.$$

On obtient des quantités très notables d'acide cyanhydrique lorsqu'on dirige un mélange d'éthylène et de bioxyde d'azote à travers un tube chauffé au rouge sombre, en ayant soin de ne pas employer une dose de bioxyde d'azote suffisante pour provoquer une détonation; il se produit en même temps de l'oxyde de méthylène et de l'hydrure d'éthyle :

$$3\text{C}^2\text{H}^4 + 2\text{AzO} = \underset{\text{Oxyde de méthylène.}}{2(\text{CH}^2\text{O})} + \underset{\text{Hydrure d'éthyle.}}{\text{C}^2\text{H}^6} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{2(\text{CAzH})}.$$

La déshydratation complète de l'oxalate d'ammoniaque par la chaleur et par l'acide phosphorique anhydre donne du cyanogène.

On a, en effet,

$$\text{C}^2\text{O}^3 . (\text{AzH}^4)^2\text{O} = 4\text{H}^2\text{O} + 2(\text{CAz}).$$

Par l'emploi de puissants déshydratants, tels que l'acide phosphorique anhydre, on transforme les sels ammoniacaux de la série de l'acide formique en cyanures d'hydrogène ou de radicaux alcooliques. En effet, ces sels ammoniacaux se représentent par la formule générale

$$\mathrm{C}^n\mathrm{H}^{2n-1}(\mathrm{AzH}^4)\mathrm{O}^2 \; (n = 1, 2, 4, \ldots);$$

en éliminant $\mathrm{H}^4\mathrm{O}^2$, il reste

$$\mathrm{C}^n\mathrm{AzH}^{2n-1} = \mathrm{CAz}\,\mathrm{C}^{n-1}\mathrm{H}^{2n-1}.$$

Pour $n = 1$, on a

$$\underset{\text{Formiate d'ammoniaque.}}{\mathrm{CH}(\mathrm{AzH}^4)\mathrm{O}^2} - \mathrm{H}^4\mathrm{O}^2 = \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{\mathrm{CAzH}};$$

pour $n = 2$, on a

$$\underset{\text{Acétate d'ammoniaque.}}{\mathrm{C}^2\mathrm{H}^3(\mathrm{AzH}^4)\mathrm{O}^2} - \mathrm{H}^4\mathrm{O}^2 = \underset{\text{Cyanure de méthyle.}}{\mathrm{CAz}\,\mathrm{CH}^3},$$

et ainsi de suite. Cette réaction est très générale.

Comme circonstances accessoires nous citerons encore l'oxydation de certaines matières organiques par l'acide nitrique ou l'acide azoteux, la décomposition de quelques principes immédiats végétaux sous l'influence de ferments solubles. C'est ainsi que se développe l'acide prussique contenu dans l'essence d'amandes amères, dans l'eau de laurier-cerise. D'après Z. Roussin on obtient du cyanure de potassium par la déflagration d'un mélange de 4 équivalents d'acétate de potasse sec, de 3 équivalents d'azotate de potasse et de 5 équivalents de potasse caustique ou carbonatée. Le rendement est plus considérable si on remplace le salpêtre par de l'azotite et du charbon.

Le Voir a constaté la production du cyanogène par la combustion dans un bec Bunsen du gaz de l'éclairage mélangé d'ammoniaque et d'air.

Propriétés chimiques. — Le cyanogène supporte une température très élevée avant de se résoudre en ses éléments. Cependant, d'après MM. Buff et Hofmann (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXIII, p. 129), un fil de fer rougi par le courant électrique décompose le cyanogène lentement, mais d'une manière complète; 50 centimètres cubes de gaz exigent environ une demi-heure. Au début les fils fondent facilement, en se changeant en carbure de fer (fonte).

Le fer paraît exercer une action spécifique sur le cyanogène; chauffé au rouge vif dans le gaz, il se recouvre de charbon divisé et devient cas-

sant, tandis que le platine n'exerce aucune influence dans les mêmes conditions (Gay-Lussac).

L'arc de la pile est plus actif ; le carbone se sépare en épais flocons ; si le gaz est humide, il se produit de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'ammoniaque. L'étincelle d'induction produit peu d'effet, à cause du dépôt de charbon qui tend à réunir les pôles. L'oxygène pur ou l'oxygène de l'air provoquent la combustion vive du gaz ; elle s'effectue avec une belle flamme bleu-pourpré caractéristique. Les produits sont ceux de la combustion du carbone, acide carbonique ou oxyde de carbone et azote. Si la température s'élève assez, l'azote peut être lui-même oxydé partiellement par entraînement, avec production d'acide hypoazotique. Un mélange en proportions convenables d'oxygène et de cyanogène détone sous l'influence de l'étincelle électrique, d'un corps en ignition ou d'un fragment de platine spongieux. A une température élevée (rouge sombre), le cyanogène agit sur les oxydes réductibles, tels que l'oxyde de cuivre, à la manière des corps combustibles organiques ; le cuivre est mis en liberté avec production d'acide carbonique et d'azote mélangé à du bioxyde d'azote, à moins qu'on ne fasse passer les gaz à travers une colonne de cuivre chauffée, pour ramener les oxydes de l'azote à l'état d'azote.

L'acide hypochloreux anhydre ou hydraté oxyde le cyanogène à froid, en donnant de l'acide carbonique, de l'azote, du chlore, du chlorure de cyanogène et même du chlorure d'azote. Le sulfate manganique est ramené à l'état de sulfate manganeux avec dégagement d'acide carbonique et d'azote. Il est probable que les acides chromique, manganique et hypermanganique seraient également réduits.

Gay-Lussac a vaporisé du phosphore, du soufre, de l'iode dans le gaz cyanogène sans provoquer de combinaison sous l'influence de la chaleur.

Un mélange à volumes égaux de chlore et de cyanogène a été conservé pendant plusieurs jours à la lumière diffuse, sans donner aucun indice de modifications ; soumis à la radiation directe du soleil, il s'est rempli de fumées blanches accompagnées d'un dépôt de gouttelettes huileuses ; cependant le produit agité avec le mercure n'a laissé qu'un résidu de cyanogène, comme s'il s'était produit une combinaison que le mercure aurait décomposée. Les autres métalloïdes sont sans action. L'hydrogène et le cyanogène peuvent être chauffés ensemble ou soumis à l'action des étincelles électriques (?) sans réagir l'un sur l'autre, bien qu'à l'état naissant les deux corps s'unissent pour former l'acide cyanhydrique.

Le cyanogène et l'hydrogène se combinent sous l'influence de l'effluve électrique (Boillot, *Comptes rendus de l'Acad.*, 1874, 5 mai).

Dans certaines conditions le cyanogène peut provoquer des phénomènes de substitution à l'hydrogène comparables à ceux observés avec les éléments halogènes. Ainsi, lorsqu'on dirige lentement à travers un tube chauffé au rouge sombre un courant de cyanogène chargé de vapeurs de benzine, il se produit beaucoup d'acide prussique et dans les liquides condensés on trouve les benzines mono- et bicyanées :

$$\mathrm{C^6H^6 + Cy^2 = C^6H^5Cy + CyH},$$
$$\mathrm{C^6H^5Cy + Cy^2 = C^6H^4Cy^2 + CyH}.$$

Avec la naphtaline on obtient la naphtaline cyanée ou naphtonitrile (Merz et Weith, *Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, 1877, p. 753).

L'hydrogène naissant à froid ou à des températures relativement peu élevées donne lieu à des réactions plus complexes que la simple addition avec formation d'acide cyanhydrique; en général, dans ce cas les deux éléments constitutifs du cyanogène entrent en jeu et les produits n'appartiennent plus directement au groupe du cyanogène : ainsi, à 280°, un excès d'acide iodhydrique en solution saturée à 0° et d'une densité égale à 2 transforme le cyanogène en ammoniaque et en hydrure d'éthyle (Berthelot) :

$$\mathrm{2\,CAz + 12\,HI = 12\,I + C^2H^6 + 2\,AzH^3}.$$

D'après Emmerling, le cyanogène gazeux dirigé dans une solution concentrée d'acide iodhydrique, d'une densité égale à 1,96, maintenue en ébullition dans une petite cornue munie d'un réfrigérant à reflux, est absorbé et produit du glycocolle ou sucre de gélatine, $\mathrm{C^2H^5AzO^2}$. Pour mettre ce corps en évidence, il suffit d'évaporer le liquide en vue de chasser l'excès d'acide iodhydrique ; le résidu, repris par l'eau, est bouilli avec de l'hydrate de plomb afin d'expulser l'ammoniaque; on enlève le plomb par l'hydrogène sulfuré et l'on traite le liquide par l'hydrate cuivrique. Celui-ci forme avec le glycocolle une combinaison bleue, cristalline. La réaction a lieu d'après l'équation

$$\mathrm{2\,(CAz) + 5\,HI + 2\,H^2O = C^2H^5AzO^2 + HI\,.\,AzH^3 + I^4}.$$

Les rendements sont assez sérieux (*Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, 1873, p. 1351).

A froid, l'acide iodhydrique concentré provoque simplement l'hydratation du cyanogène et sa conversion en oxamide et en oxalate d'ammoniaque, comme le fait l'acide chlorhydrique :

$$\mathrm{(CAz)^2 + H^4O^2 = \underset{\text{Oxamide.}}{C^2H^4Az^2O^2}},$$
$$\mathrm{(CAz)^2 + H^6O^5 = \underset{\text{Oxalate d'ammoniaque.}}{C^2O^4(AzH^4)^2}}$$

(Schmitt et Glutz).

La réaction précédente est l'inverse de celle mentionnée à l'occasion des conditions de formation.

L'hydrogène naissant formé par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'étain transforme le cyanogène en une base :

$$\text{Ꞓ}^2\text{Az}^2\text{H}^8 \text{ ou } \text{Ꞓ}^2\text{H}^4 \begin{cases} \text{AzH}^2 \\ \text{AzH}^2, \end{cases}$$

$$\text{Ꞓ}^2\text{Az}^2 + \text{H}^8 = \text{Ꞓ}^2\text{Az}^2\text{H}^8$$

(Faisley, *Journ. of Chem. Soc.*, 1864, p. 362).

De tous les phénomènes variés auxquels donne lieu le cyanogène, un des plus importants et qui révèle le mieux ses fonctions de radical est la manière dont il se comporte vis-à-vis des métaux alcalins.

A basse température, le potassium n'agit que très lentement sur lui, à cause de l'enduit superficiel qui, se formant au début, préserve le métal du contact ultérieur avec le gaz. Vient-on à chauffer doucement, le potassium devient incandescent et le cyanogène est absorbé. Le volume disparu, lorsque tout le métal est transformé, est égal au volume d'hydrogène qui aurait été mis en liberté dans la réaction du potassium sur l'eau.

Gay-Lussac a généralement trouvé dans ses expériences un résidu de 8 à 10 pour 100 d'hydrogène. Dans cette réaction le potassium est converti en cyanure de potassium entièrement semblable à celui qui résulte de l'action de l'acide prussique sur la potasse. On a donc

$$\text{ꞒAz} + \text{K} = \text{ꞒAzK} \text{ ou } \text{CyK}.$$

La présence de l'hydrogène en proportions variables ne peut être attribuée qu'à l'acide cyanhydrique en vapeur qui souillait le cyanogène.

Il est probable que d'autres métaux altérables, tels que le lithium, le baryum, le calcium, etc., se comporteraient d'une façon analogue, mais les résultats d'expériences de ce genre n'ont pas été publiés.

L'or, le platine, le cuivre sont sans action ; le fer détermine la décomposition du gaz en ses éléments.

Il nous reste à étudier ce qui se passe entre le cyanogène et les divers groupes de composés.

Eau. — Le cyanogène se dissout dans l'eau, qui en absorbe 4 fois 1/2 son volume environ à 20°, sans former d'hydrate défini. La solution abandonnée à elle-même ne tarde pas à s'altérer ; elle dépose des flocons amorphes d'une matière brune et retient en solution divers composés résultant du partage des éléments de l'eau entre les éléments du cyanogène, suivant les affinités respectives. Les produits peuvent rester unis dans les rapports des quantités formées ; dans ce cas le phénomène revient à une fixation d'eau. C'est ainsi que s'explique la pro-

duction de l'oxalate d'ammoniaque formulée plus haut. Outre ce sel, on trouve de l'acide cyanhydrique, de l'ammoniaque, de l'acide carbonique et de l'urée (Wœhler). Il est facile, par des équations, de rendre quantitativement compte de la génèse de ces corps, mais il est probable qu'ils ne sont pas tous des dérivés directs de l'action de l'eau sur le cyanogène et qu'ils résultent en partie d'actions secondaires et ultérieures. On pose

$$2\,\text{CAz} + \text{H}^2\text{O} = \underbrace{\text{CAzH} + \text{CAzHO}}_{\text{Acide cyanique}},$$

$$\text{CAzHO} + \text{H}^2\text{O} = \text{CO}^2 + \text{AzH}^3,$$

$$\text{CAzHO} + \text{AzH}^3 = \underbrace{\text{CH}^4\text{Az}^2\text{O}}_{\text{Urée.}}.$$

Quant à la matière solide, brune, déposée en flocons et nommée *acide azulmique*, il est probable qu'elle dérive de l'action secondaire du cyanogène sur l'ammoniaque déjà formée (voyez *Action de l'ammoniaque*).

La présence de certains corps qui n'interviennent pas en quantité provoque et hâte souvent la fixation des éléments de l'eau dans un sens déterminé. Ainsi nous avons vu plus haut que les solutions concentrées des hydracides entraînent en quelques heures l'hydratation et la production d'oxamide et d'oxalate d'ammoniaque.

Liebig a observé une influence analogue de l'aldéhyde ; l'eau saturée de cyanogène et additionnée d'aldéhyde laisse déposer des croûtes d'oxamide ; l'eau mère retient une combinaison d'oxamide et d'aldéhyde qui se détruit par l'ébullition, en fournissant un nouveau précipité d'oxamide ; il reste à la fin de l'oxalate d'ammoniaque.

Beketoff (*Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, 1870, p. 872) ayant dirigé un courant de cyanogène dans de l'acide acétique cristallisable, contenant au plus 4 à 5 pour 100 d'eau en excès, a vu le gaz être absorbé en abondance (80 fois le volume de la solution). Le liquide a été chauffé à 100°, en vase clos, pendant plusieurs heures, puis abandonné à lui-même durant quelques mois et enfin évaporé dans le vide sur de la chaux vive. Il s'est formé des cristaux très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, fusibles à 60° et se décomposant en acide cyanhydrique et en acide cyanurique. Le nouveau corps a une composition représentée par la formule $\text{C}^2\text{H}^2\text{Az}^2\text{O}$ et résulte de la fixation sur le cyanogène d'une seule molécule d'eau. Chauffé à 50° avec une solution de nitrate d'argent, il donne du cyanure d'argent, de l'acide carbonique et de l'azotate d'ammoniaque :

$$\text{C}^2\text{H}^2\text{Az}^2\text{O} + \text{H}^2\text{O} + \text{AzO}^3\text{Ag} = \text{CAzAg} + \text{CO}^2 + \text{AzO}^3\text{AzH}^4.$$

La décomposition par la chaleur se formule ainsi :

$$3(\text{C}^2\text{H}^2\text{Az}^2\text{O}) = \underbrace{3(\text{CAzHO})}_{\text{Acide cyanurique.}} + \underbrace{3(\text{CAzH})}_{\text{Acide cyanhydrique}}.$$

Hydrogène sulfuré. — Le cyanogène et l'acide sulfhydrique se combinent directement lorsqu'ils sont humides; avec les gaz secs il n'y a pas de réaction. Suivant que l'un ou l'autre gaz domine, on obtient très rapidement à froid des cristaux jaunes ou jaune-orangé dont la composition est représentée par les formules $(\text{CAz})^2\text{SH}^2$ et $(\text{CAz})^2\text{S}^2\text{H}^4$ ou $(\text{CAz})\text{SH}^2$ (monosulfhydrate et bisulfhydrate de cyanogène).

On produit un corps analogue en vaporisant du soufre dans de la vapeur d'acide cyanhydrique.

Pour préparer le monosulfhydrate, on fait arriver dans un grand ballon, dont on humecte les parois avec de l'eau, des courants de gaz cyanogène et de gaz sulfhydrique, en réglant convenablement le débit.

Le monosulfhydrate constitue des aiguilles jaunes, inodores, de saveur piquante et amère, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; la potasse concentrée le dédouble en cyanure et en sulfocyanure :

$$2(\text{CAz}).\text{SH}^2 + 2(\text{KHO}) = \text{CAzK} + \text{CAzSK} + 2\text{H}^2\text{O}.$$

Le bisulfhydrate se forme de préférence lorsqu'on dirige les deux gaz dans de l'alcool, en employant un excès d'acide sulfhydrique; le corps se sépare en petits cristaux orangés, solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

L'action de la potasse concentrée est la même qu'avec le premier composé, mais il se produit en outre du sulfure de potassium.

Suivant Gay-Lussac, le cyanogène et l'acide sulfhydrique s'unissent dans les rapports de 1 volume du premier pour 1,5 volume du second, ce qui correspondrait à un mélange à équivalents égaux des deux sulfhydrates ou à un composé particulier.

Ammoniaque et amines. — L'action de l'ammoniaque sur le cyanogène a été étudiée par Gay-Lussac et reprise récemment par Jacobsen et Emmerling. Les deux gaz secs s'influencent immédiatement, mais il faut plusieurs heures pour que la réaction soit terminée. Dès le début, il se produit un nuage blanc épais, qui disparaît rapidement. Les parois de l'éprouvette deviennent opaques et se recouvrent d'une couche solide brune, en même temps que l'on constate une forte contraction. En mélangeant 90 volumes de cyanogène avec 227 volumes d'ammoniaque, Gay-Lussac a vu l'union se faire dans les rapports de 1 volume du premier avec 1,5 volume du second. D'après MM. Jacobsen et Emmerling (*Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, 1871, p. 949), l'enduit brun se détache en feuillets brillants et cassants; sa composition correspond à un produit d'addition, formé de volumes égaux de cyanogène et d'ammoniaque :

$$(\text{CAz})^2 + \text{AzH}^3 = \text{C}^3\text{H}^3\text{Az}^3 \text{ ou plutôt } \text{C}^4\text{H}^6\text{Az}^6.$$

Les auteurs lui donnent le nom d'*hydrazulmine*. Celle-ci, chauffée, décrépite fortement, se gonfle sans fondre, dégage du gaz et laisse un résidu de paracyanogène semblable à du coke, qui se volatilise à une température plus élevée. Avec l'eau, l'hydrazulmine se décompose en ammoniaque et en flocons bruns, identiques avec l'acide azulmique obtenu par la décomposition spontanée de la solution aqueuse de cyanogène; on aurait

$$\text{C}^4\text{H}^6\text{Az}^6 + \text{H}^2\text{O} = \text{AzH}^3 + \underset{\text{Acide azulmique ou hydrazulmoxine.}}{\text{C}^4\text{H}^5\text{Az}^5\text{O}}.$$

Pelouze et Richardson attribuent à l'acide azulmique une composition différente :

$$\text{C}^2\text{H}^4\text{Az}^4\text{O}^2.$$

Les solutions d'hydrazulmine sont fluorescentes.

Le cyanogène mis en contact avec l'ammoniaque aqueuse donne de l'oxamide, de l'acide oxamique, de l'oxalate d'ammoniaque et de l'acide azulmique. Ce dernier apparaît en proportions d'autant plus fortes que l'ammoniaque est plus concentrée. L'acide azulmique bouilli pendant longtemps avec de l'eau se convertit en une substance jaune de soufre, amorphe, douée d'une belle fluorescence bleu-verdâtre, et que les auteurs considèrent comme identique avec l'acide mycomélique obtenu par Liebig et Wœhler comme dérivé de l'acide urique :

$$\text{C}^4\text{H}^5\text{Az}^5\text{O} + \text{H}^2\text{O} = \text{AzH}^3 + \text{C}^4\text{H}^4\text{Az}^4\text{O}^2.$$

En réagissant sur les ammoniaques composées de la série aromatique, telles que l'aniline, la benzylamine, etc., le cyanogène forme, comme termes principaux de la réaction des produits d'addition, et comme termes secondaires des corps que nous retrouverons plus tard. Avec l'aniline on a

$$\text{Cy}^2 + 2(\text{C}^6\text{H}^7\text{Az}) = \underset{\text{Cyaniline}}{\text{Cy}^2(\text{C}^6\text{H}^7\text{Az})^2};$$

avec la benzylamine, on a

$$\text{Cy}^2 + 2(\text{C}^7\text{H}^9\text{Az}) = \text{Cy}^2(\text{C}^7\text{H}^9\text{Az})^2.$$

Alcalis et oxydes métalliques. — Gay-Lussac avait reconnu que les alcalis caustiques et les hydrates alcalino-terreux absorbent énergiquement le cyanogène en fournissant des solutions presque incolores tant qu'il n'y a pas excès de cyanogène, devenant au contraire brunes dans le cas où ce gaz domine. La liqueur saturée ne précipite pas par l'eau

de baryte et ne dégage pas d'ammoniaque sous l'influence de la chaux éteinte; elle ne contient donc ni acide carbonique ni ammoniaque tout formés.

Traitée par un acide fort, elle dégage avec effervescence de l'acide carbonique; en même temps l'on peut constater dans la solution les caractères des sels ammoniacaux. 1 volume de cyanogène absorbé par la potasse donne dans ces conditions 1 volume d'acide carbonique, 1 volume de vapeur d'acide cyanhydrique et 1 volume de gaz ammoniac. Gay-Lussac expliquait ces résultats en admettant la formation de combinaisons de cyanogène avec les alcalis ou les terres alcalines; il leur donnait le nom de *cyanures d'alcalis*. Sous l'influence d'un acide fort l'équilibre était rompu et l'on avait une réaction pouvant se formuler par l'équation

$$\underset{2\text{ vol.}}{2(\text{C}\,\text{Az})} + 2\text{H}^2\text{O} = \underset{2\text{ vol}}{\text{C}\,\text{Az}\,\text{H}} + \underset{2\text{ vol.}}{\text{C}\,\text{O}^2} + \underset{2\text{ vol.}}{\text{Az}\,\text{H}^3}.$$

Nous savons aujourd'hui que la réaction du cyanogène sur la potasse est plus complexe, et qu'elle donne immédiatement lieu à la formation d'un cyanure et d'un cyanate :

$$\text{Cy}^2 + 2(\text{K}\,\text{H}\,\text{O}) = \text{Cy}\,\text{K} + \text{Cy}\,\text{K}\,\text{O} + \text{H}^2\text{O}.$$

C'est le cyanate alcalin qui fournit l'acide carbonique et l'ammoniaque lorsqu'on traite par un acide fort :

$$\text{C}\,\text{Az}\,\text{K}\,\text{O} + \text{Cl}\,\text{H} + \text{H}^2\text{O} = \text{Cl}\,\text{K} + \text{Az}\,\text{H}^3 + \text{C}\,\text{O}^2.$$

Le cyanogène abandonné avec de l'eau en contact avec du minium ou du bioxyde de manganèse disparaît entièrement. La liqueur filtrée est jaune, neutre, et dégage beaucoup d'ammoniaque sous l'influence de la chaux hydratée; mais elle ne renferme ni carbonate ni acide prussique. L'oxyde rouge de mercure, le bioxyde de plomb absorbent également le cyanogène, surtout en présence de l'eau.

Au rouge sombre, le cyanogène décompose les carbonates alcalins en donnant des cyanures d'oxydes ou plutôt des mélanges de cyanure et de cyanate. Il se combine directement au sulfure de baryum en donnant du sulfocyanure de baryum.

L'oxyde de fer hydraté n'a pas d'action.

Le cyanogène est absorbé par les solutions de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique; il se dépose un précipité de couleur jaune, très altérable.

Sans être un véritable acide, le cyanogène rougit la teinture de tour-

nesol; mais ce changement de teinte disparaît lorsqu'on chasse le gaz absorbé, par une élévation de température.

Analyse. — Pour établir la composition de son cyanogène, Gay-Lussac a fait détoner 1 volume de gaz dans un eudiomètre de Volta avec 2,5 volumes d'oxygène. L'effet est assez violent et peut provoquer la rupture de l'appareil; la flamme est bleue, comme celle du soufre brûlant dans l'oxygène. Pour 100 volumes de cyanogène, la contraction observée n'a été que de 4 à 9 volumes; le résidu gazeux traité par la potasse ou par la baryte diminuait de 195 à 200 volumes, par suite de l'absorption de l'acide carbonique.

Le nouveau résidu, mélangé à de l'hydrogène et soumis à la détonation, fournissait la teneur en azote et en oxygène. Le volume d'azote trouvé était égal à 94-98, et l'oxygène resté libre, ajouté à celui de l'acide carbonique, donnait une somme égale à celle de l'oxygène employé, à 4 ou 5 pour 100 près. L'auteur, attribuant à la présence de traces de vapeurs cyanhydriques les faibles écarts de ces nombres comparés aux rapports simples 1 : 2, admit que 100 volumes de cyanogène donnent 200 volumes d'acide carbonique et 100 volumes d'azote. Ces résultats, confirmés par l'analyse directe du cyanure de mercure, exécutée comme une combustion organique, conduisent à la formule C^2Az; elle correspond à 1 volume d'après la densité trouvée 1,8064. L'analyse du cyanogène, comparée à celle de l'acide cyanhydrique, montre que ce dernier est formé de volumes égaux de cyanogène et d'hydrogène unis sans condensation.

Le cyanogène se reconnaît à son odeur spéciale et à la couleur de sa flamme. S'il est mélangé à trop de gaz étranger pour que ces caractères puissent être mis en évidence, on utilisera son absorption facile par l'eau, et sa conversion, sous l'influence des alcalis, en un mélange de cyanure et de cyanate; le premier se reconnaît par les réactions des cyanures et de l'acide cyanhydrique, le second donne avec les acides forts de l'acide carbonique et un sel ammoniacal. On peut aussi utiliser, comme réactif, la coloration brune que prennent ses solutions aqueuses sous l'influence de l'ammoniaque caustique ou même spontanément.

Acide cyanhydrique ou prussique, [$CAzH$ ou $CyH = 27 = 2$ volumes] C^2AzH

Il fut découvert par Scheele et étudié par Berthollet, Proust et Gay-Lussac.

L'acide cyanhydrique pur et anhydre est un liquide incolore, mobile, très volatil, bouillant à + 26°,5 et se solidifiant à — 15° en une masse formée de cristaux offrant l'apparence de barbes de plume et sem-

blables au nitrate d'ammoniaque. Le froid produit par l'évaporation rapide du liquide suffit pour en congeler une portion.

Sa densité à l'état liquide et à 7° est égale à 0,7058; sa densité de vapeur est égale à 0,947 et correspond à 2 volumes pour la formule $CAzH$.

A 7°, la tension de vapeur de l'acide cyanhydrique anhydre est égale à 369^{mm},82; à 13°,25 elle atteint 472 millimètres.

Il possède une odeur forte et spéciale qui rappelle celle de l'eau de laurier-cerise; respiré en proportions un peu sensibles, il provoque à l'arrière-gorge une sensation de chaleur particulière et caractéristique.

L'acide cyanhydrique ou prussique est excessivement vénéneux et tue à très petites doses, soit qu'on le respire en vapeur, soit qu'on le mette à l'état liquide ou de solution concentrée en contact avec une muqueuse ou qu'on l'introduise dans le sang. Une goutte d'acide prussique concentré placée sur l'œil d'un chien détermine au bout de quelques secondes une mort foudroyante, accompagnée de quelques contractions musculaires. Hoefer prétend que les prêtres égyptiens connaissaient l'usage de cet agent et s'en servaient pour punir de mort les initiés qui avaient révélé les mystères sacrés.

La respiration de vapeurs cyanhydriques provoque des vertiges si elles ne sont pas assez abondantes pour donner la mort. On a préconisé le chlore comme contre-poison. L'action du chlore semble plutôt être celle d'un excitant qui permet à l'organisme de maintenir sa vitalité jusqu'à ce que le produit toxique volatil ait été éliminé. M. A. Gautier a pu faire revivre des lapins intoxiqués par l'acide prussique anhydre, plusieurs minutes après la mort apparente, en leur faisant respirer artificiellement du chlore; les insectes asphyxiés ont fourni des résultats analogues.

Préparation. — A l'occasion du cyanogène, nous avons indiqué les principales conditions dans lesquelles l'acide cyanhydrique et les cyanures prennent naissance. Étant donné un cyanure métallique, rien n'est plus facile que de le convertir en acide cyanhydrique par double décomposition. C'est ordinairement la voie que l'on emploie dans les laboratoires, et le nombre des procédés fondés sur ce principe est assez considérable; nous les rappellerons en passant et nous n'insisterons que sur la méthode la plus pratique.

On obtient de l'acide prussique en décomposant le cyanure de mercure par l'acide chlorhydrique ou par l'acide sulfhydrique :

$$Cy^2Hg + 2ClH = 2CyH + HgCl^2;\ Cy^2Hg + SH^2 = 2CyH + HgS;$$

par l'action de l'acide chlorhydrique sur le cyanure d'argent ou de l'acide sulfurique étendu sur le cyanure de plomb :

$$CyAg + ClH = CyH + ClAg;\ Cy^2Pb_{\prime\prime} + SO^4H^2 = 2CyH + SO^4Pb_{\prime\prime};$$

en décomposant le cyanure de potassium par l'acide tartrique ou le cyanhydrate d'ammoniaque par l'acide sulfurique étendu :

$$\mathrm{CyK} + \underset{\text{Ac. tartrique.}}{\mathrm{C^4H^6O^6}} = \mathrm{CyH} + \underset{\text{Crème de tartre}}{\mathrm{C^4H^5KO^6}},$$

$$2(\mathrm{CyAzH^4}) + \mathrm{SO^4H^2} = 2\mathrm{CyH} + \mathrm{SO^4(AzH^4)^2}.$$

Le procédé le plus avantageux est fondé sur la décomposition par l'acide sulfurique étendu d'un cyanure double fabriqué en grand et vendu dans le commerce sous le nom de cyanure ou de prussiate jaune, de cyanoferrure de potassium. Nous pouvons l'envisager comme un composé double de cyanure de potassium et de cyanure ferreux :

$$4\,(\mathrm{CyK}) + \mathrm{Cy^2Fe}.$$

Sous l'influence de l'acide sulfurique convenablement étendu, il donne sous la forme d'acide prussique la moitié du cyanogène qu'il renferme et une quantité équivalente de potassium est transformée en sulfate ; le reste des éléments réunis constitue une combinaison nouvelle,

$$\mathrm{Cy^3FeK} = \mathrm{CyK} + \mathrm{Cy^2Fe},$$

qui résiste à la décomposition. L'inconvénient de n'obtenir que la moitié du cyanogène de la matière première est largement compensé par le bas prix de celle-ci et par la facilité avec laquelle on la manie.

D'après Wœhler on peut employer 10 parties de cyanure jaune en poudre fine, 7 parties d'acide sulfurique concentré que l'on mélange avec 14 parties d'eau. Le liquide acide n'est employé qu'après refroidissement. On le verse dans une cornue en verre et tubulée, contenant le cyanure; après avoir bien remué pour délayer tout le sel, on chauffe avec précaution au bain de sable.

La tubulure porte un tube de sûreté en S contenant du mélange acide; le col de la cornue est incliné de bas en haut à partir de la panse, afin de permettre aux parties aqueuses condensées de refluer dans la cornue. Le reste de l'appareil varie suivant que l'on veut obtenir de l'acide prussique aqueux ou anhydre.

Dans le premier cas, il suffit de faire communiquer l'extrémité du col avec un petit flacon vide, fermé par un bouchon à deux trous afin d'arrêter les gouttelettes du liquide acide et salin entraîné; ce flacon est légèrement chauffé par immersion dans l'eau tiède. Les vapeurs cyanhydriques se rendent de là, par un tube courbé à deux angles droits et fixé au bouchon, dans de l'eau contenue dans un flacon spécial qui fait suite et elles s'y dissolvent. On pousse la distillation jusqu'à expulsion

complète de l'acide prussique; l'absorption n'est pas à craindre, à cause du tube de sûreté.

S'agit-il, au contraire, de préparer de l'acide anhydre, on fait passer les vapeurs issues de la cornue à travers un ou deux tubes desséchants, remplis de fragments de chlorure de calcium séché, mais non fondu, et chauffés au bain-marie pour éviter la condensation; elles vont ensuite se liquéfier dans un récipient bien refroidi avec un mélange de glace et de sel, que l'on ferme à la lampe une fois l'opération terminée et pendant qu'il est encore immergé dans le réfrigérant. Il faut éviter l'usage d'un chlorure de calcium basique, si l'on veut conserver l'acide pendant longtemps.

Propriétés chimiques. — La chaleur de formation d'une molécule d'acide cyanhydrique anhydre, à partir des éléments et pour le carbone diamant, est, d'après M. Berthelot, égale à :

— 14100	calories	(acide gazeux),
— 8400	—	(acide liquide),
— 8000	—	(acide dissous).

Il résulte de ces nombres que la formation de l'acide cyanhydrique gazeux est endothermique; en se condensant à l'état liquide il dégage 5700 calories et le liquide en se dissolvant dans un grand excès d'eau dégagerait 400 calories (Berthelot, *Mécanique chimique*, t. I, p. 375). Ce dernier résultat semble au premier abord en contradiction avec ceux de MM. Bussy et Buignet (*Ann. de Chim. et de Phys.*, (4), t. IV, p. 234). Ces savants ont étudié avec beaucoup de soin les phénomènes qui accompagnent la dissolution de l'acide cyanhydrique anhydre et liquide dans l'eau.

Voici les principaux faits observés :

L'acide cyanhydrique et l'eau sont miscibles en toute proportion. L'action exercée entre les deux liquides paraît être une simple affinité de solution; elle n'est accompagnée d'aucun phénomène chimique apparent, dénotant une combinaison effectuée. Cependant l'acide prussique perd par le fait de la dilution une notable fraction de sa force élastique; ainsi, pour un mélange à parties égales, la force élastique à 13°,25 devrait être, d'après la loi de Dalton, égale à $483^{mm},4$, tandis qu'elle n'a été trouvée que de $354^{mm},3$.

On constate en même temps un abaissement de température très sensible, comme on peut le voir dans le tableau suivant, qui se rapporte à des mélanges de 1 équivalent d'acide prussique avec 1 jusqu'à 4 équivalents d'eau :

ACIDE CYANHYDRIQUE	EAU	TEMPÉRATURE INITIALE DES DEUX LIQUIDES t	TEMPÉRATURE MINIMUM DU MÉLANGE t'	ABAISSEMENT DE TEMPÉRATURE $t-t'$
1 équivalent . .	1,0 équivalent	14°	5°,50	8°,50
1 — . .	1,5 —	14°	5°,00	9°,00
1 — . .	2,0 —	14°	4°,75	9°,25
1 — . .	2,5 —	14°	4°,75	9°,25
1 — . .	3,0 —	14°	4°,25	9°,75
1 — . .	3,5 —	14°	5°,75	8°,25
1 — . .	4,0 —	14°	6°,25	7°,75

L'abaissement maximum correspond donc à un mélange à poids égaux des deux liquides ou de 1 équivalent d'eau pour 3 équivalents d'acide.

En même temps qu'un refroidissement, on constate une contraction qui est proportionnelle à la perte de chaleur et qui atteint sa limite pour les mêmes proportions.

ACIDE CYANHYDRIQUE	EAU	CONTRACTION EN CENTIÈMES DU VOLUME THÉORIQUE TOTAL
1 équivalent	1,0 équivalent	3,28 pour 100
1 —	1,5 —	5,41 —
1 —	2,0 —	6,05 —
1 —	2,5 —	6,11 —
1 —	3,0 —	6,23 —
1 —	3,5 —	5,35 —
1 —	4,0 —	4,68 —

Pour concilier ces observations avec les données de M. Berthelot, il faut se rappeler ce qui a été dit au t. I, p. 95, au sujet de l'inversion des phénomènes thermiques. Les nombres de M. Berthelot se rapportent à des mélanges de 1 partie d'acide cyanhydrique avec 100 à 220 parties d'eau et s'expliquent par la coïncidence entre l'abaissement de température et une diminution dans la chaleur spécifique qui compense par le fait de la chaleur dégagée celle qui se perd par le fait du mélange.

Les solutions aqueuses d'acide prussique offrent encore d'autres particularités intéressantes, mises en lumière par MM. Bussy et Buignet, et qui se rattachent à des phénomènes plutôt physiques que chimiques.

Lorsqu'on mêle du bichlorure de mercure en poudre impalpable et de l'acide cyanhydrique anhydre, on n'observe aucun phénomène appa-

rent. Mais si, au lieu du liquide anhydre, on emploie le même corps étendu de 4 fois environ son poids d'eau, le sel se dissout complètement et instantanément, comme le sucre dans l'eau; en même temps la température s'élève de plus de 15° et le point d'ébullition du liquide passe de 40° à 55°. Cependant il ne paraît pas y avoir de réaction chimique entre l'acide prussique et le bichlorure. Ce dernier reste intact comme résidu, si l'on évapore la solution dans le vide au-dessus de la chaux. Cette affinité d'un ordre particulier, qui provoque certaines des manifestations accompagnant les combinaisons ou les réactions chimiques sans en amener les résultats palpables, se révèle encore d'une manière frappante dans l'expérience suivante : Si l'on met en présence du calomel et de l'acide prussique étendu à 10 pour 100, le sel mercuriel se dissout peu à peu en se décomposant en sublimé et en mercure métallique restant comme résidu.

Certains sels ou certains corps solides, tels que le nitrate d'ammoniaque, l'acide citrique, l'iodure de potassium, le nitrate de magnésie, le nitrate de potasse, l'acide tartrique, possèdent, comme le bichlorure de mercure, mais à des degrés moindres, le pouvoir d'abaisser la tension de vapeur d'un mélange d'acide prussique et d'eau ; d'autres, au contraire, comme les chlorures de calcium et de sodium, augmentent cette tension.

Il arrive très souvent que le mélange d'acide prussique et d'eau, s'il est assez concentré, se sépare en deux couches sous l'action du corps solide qui se dissout. Dans ce cas la couche surnageante est loin d'avoir une composition constante. Son degré de concentration change avec la nature et la proportion du sel employé, et l'acide cyanhydrique qui s'y trouve forme une fraction très variable de celui qui existait primitivement dans le mélange. Les sels qui donnent la couche la plus concentrée ne sont pas ceux qui séparent du mélange la plus grande quantité d'acide.

Nous avons insisté sur ces phénomènes, parce qu'il est très probable qu'ils ne sont pas bornés au seul cas de l'acide prussique et se rencontreront, si on les cherche, dans d'autres mélanges de deux liquides.

D'après les expériences de M. A. Gautier, l'acide prussique chimiquement pur se conserve indéfiniment en vase clos. Si, au contraire, on n'a pas observé dans sa préparation toutes les précautions, si surtout le produit se trouve soumis à des influences alcalines et renferme des traces d'ammoniaque, il se convertit spontanément et en totalité en une masse solide, brun foncé. La transformation se produit plus ou moins rapidement, une heure à quinze jours après la préparation ; elle paraît favorisée par l'action de la lumière, mais, une fois commencée, elle se poursuit même dans l'obscurité.

Il est probable qu'elle développe de la chaleur, car les vases sont quelquefois brisés, bien qu'il n'y ait pas production de gaz exerçant une pression durable contre les parois. La modification s'opère non seulement avec l'acide anhydre, mais encore avec celui qui est étendu, pourvu que l'on opère sous une influence alcaline ou que l'on chauffe à 100°. La présence d'un acide fort, même en petite quantité, donne de la stabilité à l'acide prussique. Quant aux produits formés, ils sont complexes. M. Gautier considère la masse noir-rougeâtre comme composée d'au moins cinq corps (*Ann. de Chim. et de Phys.*, (4), t. XVII, p. 160) : 1° une portion volatile à 100°, contenant de l'eau, de l'ammoniaque et du cyanhydrate d'ammoniaque ; 2° une partie peu abondante, soluble dans l'alcool à 90°, avec une couleur rousse et cristallisant en houppes ; 3° une portion soluble en brun dans la potasse étendue ; 4° une portion considérable, insoluble dans la potasse étendue, mais soluble à froid dans la potasse concentrée, dans les acides azotique et sulfurique ; 5° enfin une matière poisseuse peu abondante, insoluble dans les acides concentrés.

L'auteur donne au composé brun le plus abondant la composition $x(C^3H^3Az^3O)$, x étant probablement égal à 3.

Les récentes expériences de Lange et de Wippermann (*Berichte der deut. chem. Gesellsch.*, t. VI, p. 99 et t. VII, p. 767) ont démontré que les produits de transformation de l'acide prussique contiennent un polymère défini de ce corps, $Cy^3Az^3H^3$ (voyez *Acide tricyanhydrique, polymères de la série cyanique*) ; il est alors très probable que le phénomène débute par la formation de ce polymère ; l'ammoniaque et les matières brunes, azulmiques, seraient des produits de son altération secondaire.

Lorsqu'on dirige un courant de vapeurs cyanhydriques à travers un tube chauffé au rouge, le corps se décompose en cyanogène, hydrogène, carbone et azote. Sous l'influence du fer métallique porté au rouge la décomposition s'effectue complètement en azote et hydrogène à volumes égaux et en carbone ; celui-ci se dépose sur le métal sous la forme de noir et s'unit partiellement à lui pour le changer en fonte. Le fer exerce donc sur le cyanogène une action analogue à celle qu'il provoque avec l'acétylène, avec l'oxyde de carbone et avec l'ammoniaque. La réaction précédente a été utilisée par Gay-Lussac dans la discussion qu'il publia sur la composition de l'acide cyanhydrique.

Une série d'étincelles électriques éclatant à travers un mélange de vapeurs cyanhydriques et d'hydrogène décompose l'hydrure de cyanogène ; il se dépose en même temps un peu de carbone. Gay-Lussac, qui le premier fit cette expérience, constata que le volume de l'acide cyanhydrique décomposé avait plus que doublé. Le dédoublement ne s'ef-

fectue pas avec mise en liberté d'hydrogène et de cyanogène :

$$\underset{4\ \text{vol.}}{2(\text{CAzH})} = \underset{2\ \text{vol.}}{\text{H}^2} + \underset{2\ \text{vol.}}{2(\text{CAz})}.$$

Comme l'a démontré depuis M. Berthelot, on obtient dans ces conditions de l'acétylène et de l'azote :

$$\underset{4\ \text{vol.}}{2(\text{CAzH})} = \underset{2\ \text{vol.}}{\text{C}^2\text{H}^2} + \underset{2\ \text{vol.}}{\text{Az}^2}.$$

Le phénomène est limité par une réaction inverse qui réunit l'azote à l'acétylène sous forme d'acide cyanhydrique. Entre l'hydrogène, l'azote, l'acétylène et l'acide cyanhydrique, il s'établit un état d'équilibre, variable avec leurs proportions relatives, déterminant la formation de celui des quatre gaz qui se trouve en doses insuffisantes dans le mélange.

La constitution de l'acide cyanhydrique envisagé comme une combinaison d'azote et d'acétylène explique la manière dont il se comporte avec le fer chauffé au rouge. L'acétylène passant sur ce métal se dédouble facilement en carbone et en hydrogène ; de même l'acide prussique donne du carbone, de l'hydrogène et de l'azote :

$$\text{C}^2\text{H}^2 = \text{C}^2 + \text{H}^2,$$
$$\text{C}^2\text{H}^2 . \text{Az}^2 = \text{C}^2 + \text{H}^2 + \text{Az}^2.$$

Action des éléments. — L'acide cyanhydrique est combustible et brûle avec une flamme blanc-bleuâtre. Si l'oxygène est en excès, il se forme de l'eau, de l'acide carbonique et de l'azote. En opérant à une température assez élevée, 20 à 25°, on peut faire détoner dans l'eudiomètre un mélange de vapeur cyanhydrique et d'oxygène comme si l'on avait affaire à un gaz, et utiliser ce moyen pour l'analyse du produit.

Le soufre chauffé en vapeur avec l'acide prussique fournit une combinaison jaune, solide, analogue à celle que donnent le cyanogène et l'acide sulfhydrique ou identique avec elle. Le phosphore et l'iode paraissent sans action.

Le chlore se substitue à l'hydrogène ; on obtient du chlorure de cyanogène (voyez ce corps) :

$$\text{CyH} + \text{Cl}^2 = \text{ClH} + \text{CyCl}.$$

Il en est de même du brome.

Le potassium chauffé avec un mélange de vapeur cyanhydrique et d'hydrogène ou d'azote absorbe la vapeur sans s'enflammer et se convertit en cyanure ; le volume de l'hydrogène mis en liberté est exacte-

ment égal à celui qui se dégagerait par l'action de la même quantité de métal sur l'eau :

$$CyH + K = CyK + H,$$
$$H^2O + K = KHO + H.$$

L'hydrogène naissant se fixe directement, à la température ordinaire, sur l'acide prussique et le change en méthylamine :

$$CAzH + H^4 = CH^3 . AzH^3.$$

On fait réagir sur du zinc, soit une solution aqueuse d'acide cyanhydrique additionnée d'acide sulfurique, soit une solution alcoolique d'acide cyanhydrique additionnée d'acide chlorhydrique. On obtient ainsi une solution contenant, outre un grand excès de sulfate ou de chlorure de zinc, le sel de la base ammoniacale. La solution est évaporée et le résidu lavé à l'alcool ; le zinc resté en solution est précipité par l'hydrogène sulfuré, après addition d'acétate de plomb et filtration pour enlever le sulfate ou le chlorure de plomb ; enfin le liquide filtré est bouilli avec un excès de soude caustique, qui dégage la méthylamine ; le rendement ne s'élève qu'au quart environ de l'acide cyanhydrique (Mendius, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXI, p. 129).

Cette réaction est intéressante, non seulement parce qu'elle établit une relation nouvelle entre l'acide cyanhydrique et les composés organiques à 1 atome de carbone, mais encore à cause de sa généralité. En effet, elle s'applique aussi bien au cyanure d'hydrogène qu'aux cyanures des radicaux alcooliques ou nitriles, $CAz . C^nH^{2n+1}$:

$$CAz . C^nH^{2n+1} + H^4 = C^{n+1}H^{2n+3} . AzH^3.$$

Ainsi, dans les mêmes conditions, le cyanure de méthyle, $CAz . CH^3$, donne l'éthylamine, $C^2H^5 . AzH^3$; le cyanure d'éthyle, $C^2H^5 . CAz$, se change en propylamine, $C^3H^7 . AzH^3$, et ainsi de suite.

Action des corps composés. — Sous l'influence des acides énergiques, acides chlorhydrique et sulfurique, l'acide cyanhydrique peut fixer 2 molécules d'eau et se transformer en formiate d'ammoniaque. Cette réaction est l'inverse de celle qu'exerce l'acide phosphorique anhydre sur le formiate :

$$CAzH + 2H^2O = CH(AzH^4)O^2.$$

Les hydracides gazeux s'unissent directement à l'acide prussique anhydre sous la forme de composés solides, cristallisables : $ClH . CyH$; $IH . CyH$; $3BrH . 2CyH$ (Gautier). Un certain nombre de chlorures mé-

talliques fixent également l'hydrure de cyanogène ; tels sont les perchlorures de fer, d'étain, de titane, d'antimoine.

L'acide cyanhydrique se comporte avec les oxydes métalliques et les hydrates d'oxydes comme le font les hydracides en général, en formant par double décomposition des cyanures et de l'eau :

$$\left[\begin{array}{l} CyH + MHO = CyM + H^2O, \\ 2CyH + M_{\prime\prime}O = Cy^2M_{\prime\prime} + H^2O. \end{array}\right]$$

L'oxyde de mercure, entre autres, est facilement converti en cyanure de mercure. Les carbonates alcalins en solutions aqueuses dégagent de l'acide carbonique sous l'influence de l'acide prussique lorsqu'on les chauffe. Les carbonates alcalino-terreux ne sont pas décomposés. On peut, par exemple, distiller l'acide cyanhydrique sur de la craie sans provoquer de réaction. Si au mélange de carbonate et d'acide prussique se joint un oxyde métallique pouvant donner naissance à un cyanure double, l'élimination de l'acide carbonique sera singulièrement facilitée. C'est ce qui arrive si l'on met l'oxyde de zinc en présence du carbonate de soude et de l'acide prussique. Le borax n'est pas altéré par l'acide cyanhydrique.

Les sels d'argent font double décomposition avec lui ; il se précipite des grumeaux caillebottés de cyanure d'argent ressemblant beaucoup au chlorure, mais caractérisés par leur solubilité dans l'acide azotique bouillant d'une densité égale à 1,2 et par leur inaltérabilité à la lumière.

Il est sans action sur les sels de fer, à moins d'avoir été saturé préalablement par un alcali.

Les polysulfures alcalins le convertissent en acide sulfocyanhydrique.

Le cyanure d'hydrogène n'offre par lui-même aucune réaction acide sur les teintures végétales ; lorsqu'il en possède une, elle doit être attribuée à la présence d'acides forts, tels que les acides sulfurique, chlorhydrique ou formique.

Analyse. — Gay-Lussac détermina la composition de l'acide prussique par combustion eudiométrique, en opérant à température assez élevée, avec des mélanges non saturés d'oxygène et de vapeur cyanhydrique[1]. Les résultats trouvés comme moyennes de quatre essais étaient :

Vapeur prussique	100
Contraction après détonation	78,5
Acide carbonique produit	101
Azote	46
Hydrogène brûlé	55
Oxygène consommé	1 + 1/4 de fois le volume de la vapeur prussique.

1. Le volume de la vapeur mélangée à l'oxygène était déterminé par l'absorption au moyen de la potasse

En ramenant les rapports à une relation simple, on aurait :

Vapeur prussique	100
Contraction	75
Acide carbonique produit	100
Azote —	50
Hydrogène	50

La densité de vapeur démontre que les quantités C, Az, H qui répondent à ces rapports sont unies de manière à former 2 volumes. En effet, 2 volumes d'acide carbonique $= CO^2$; 1 volume d'azote et d'hydrogène $=$ Az et H ; $C + Az + H = 27$; $27 \times 0,0692 = 1,868 = 2 \times 0,934$ (densité de l'acide prussique gazeux).

Les résultats précédents ont été confirmés par la combustion de l'acide prussique avec l'oxyde de cuivre, opération qui donne 2 volumes d'acide carbonique pour 1 volume d'azote, ainsi que par la décomposition de l'acide prussique au moyen du fer au rouge, qui fournit volumes égaux d'azote et d'hydrogène avec dépôt de carbone.

D'un autre côté, 0,0692 (densité de l'hydrogène) $+$ 1,806 (densité du cyanogène) $= 1,875 = 2 \times 0,937$ (densité de l'acide prussique en vapeur). La combinaison entre le cyanogène et l'hydrogène a donc lieu à volumes égaux et sans condensation.

On reconnaît facilement l'acide prussique dissous dans l'eau, même en solution très étendue : 1° par son odeur ; 2° par le précipité ou le trouble blanc qu'il donne avec une solution de nitrate d'argent ; 3° parce qu'additionné d'un excès de potasse caustique, puis d'une solution d'un sel ferroso-ferrique (mélange de sulfates ferreux et ferrique), il fournit un précipité vert sale, qui, traité par un excès d'acide chlorhydrique, laisse un résidu insoluble de bleu de Prusse : cette réaction est très sensible; 4° une solution prussique évaporée avec du sulfhydrate d'ammoniaque jaune et chargé de soufre laisse un résidu incolore qui, acidulé avec l'acide chlorhydrique, colore fortement les sels ferriques en rouge de sang; il se produit dans ces conditions de l'acide sulfocyanhydrique.

Dans les cas d'empoisonnement par l'acide prussique, même à petite dose, 0gr,028 pour un chien, on peut retrouver l'agent toxique 15 à 20 jours après la mort, en distillant les matières animales avec de l'acide sulfurique étendu. Il se trouve le plus souvent dans les dernières parties de la distillation, comme s'il s'était transformé en cyanure double, exigeant pour être décomposé une action plus énergique. Sokoloff prescrit l'imprégnation des matières avec une eau fortement acidulée à l'acide sulfurique et la distillation au bain-marie pendant 2 à 3 jours ou au bain de sable pendant 24 heures. Dans ce dernier cas on doit remplacer l'eau qui passe. Le liquide distillé est saturé avec de la potasse, le sou-

fre est éliminé par l'acétate de plomb et l'acide prussique est évalué au moyen d'une solution titrée d'azotate d'argent.

Sorokin pense que la distillation ne suffit pas toujours pour provoquer l'élimination de l'acide cyanhydrique et que des résultats négatifs ne permettent pas d'affirmer l'absence de cet agent; il préfère expulser l'acide cyanhydrique par un courant d'acide carbonique qui le déplace et l'entraîne suivant les observations de MM. Naudin et de Montholon. Le gaz est dirigé dans une solution de potasse à 5 pour 100 et on y dose l'acide par la méthode de Liebig.

Le dosage de l'acide prussique s'effectue généralement, soit en le précipitant à l'état de cyanure d'argent et en pesant le dépôt lavé et séché sur un filtre taré, soit en employant une solution titrée d'azotate d'argent (voyez *Cyanures* et *Analyse*).

Pour rechercher l'acide cyanhydrique en présence d'un chlorure, on précipite par le nitrate d'argent; le dépôt est chauffé pendant quelque temps avec de la potasse caustique; on filtre et on ajoute de l'acide azotique qui déterminera un précipité s'il y avait de l'acide cyanhydrique. Il se forme, en effet, sous l'influence de la potasse un cyanure double d'argent et de potassium soluble dans l'eau, que l'acide nitrique décompose en cyanure d'argent insoluble (Barff, *Zeitsch. für Chemie*, nouvelle série, t. III, p. 734).

Usages. — L'acide prussique sert en médecine; on l'emploie pour fabriquer l'eau de laurier-cerise et le kirsch artificiels. Il reçoit encore quelques applications dans les laboratoires.

Chlorure de cyanogène, $CAzCl$ ou $C^2AzCl = 61,5 = 2$ volumes.

erthollet observa le premier que l'acide prussique traité par le chlore acquiert de nouvelles propriétés; son odeur devient plus forte et il ne précipite plus les sels de fer en bleu. On admettait que ce nouvel état était dû à une augmentation dans la quantité de l'oxygène contenu, supposait-on, dans l'acide prussique, d'où le nom d'acide prussique oxygéné donné à ce produit. Gay-Lussac, qui en reprit l'étude, démontra qu'il est réellement formé par une combinaison à volumes égaux de cyanogène et de chlore et l'appela *acide chlorocyanique*. Il reconnut également que le chlorure de cyanogène est liquide à la pression ordinaire jusque vers + 15°, et non gazeux, comme on le pensait; il n'affecte cet état dans ces conditions de température que s'il est mélangé à un autre fluide élastique, tel que l'acide carbonique. L'erreur dans laquelle on était tombé était due au mode de préparation employé. Si l'on dirige du chlore dans une solution aqueuse d'acide prussique, jusqu'à ce que le liquide présente des propriétés décolorantes, et si on l'agite ensuite avec du

mercure pour enlever l'excès de chlore, la solution représente un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorure de cyanogène dissous; elle n'accuse par l'addition d'un excès d'eau de baryte ni la présence de l'acide carbonique, ni celle de l'ammoniaque. Il n'en est plus de même après la distillation dirigée en vue d'en expulser le chlorure de cyanogène. On obtient dans ce cas un gaz à odeur forte et pénétrante qui contient des proportions variables d'acide carbonique, tandis que le liquide offre les caractères d'une solution d'un sel ammoniacal. Sous l'influence de la chaleur et de l'acide chlorhydrique aqueux, le chlorure de cyanogène s'est dédoublé partiellement en acides chlorhydrique et carbonique et en ammoniaque :

$$C\,AzCl + 2\,H^2O = CO^2 + ClH\,.\,AzH^3.$$

Si, au lieu de chauffer le liquide primitif, on en remplit un flacon déjà aux deux tiers plein de mercure, et si on renverse le vase sur une cuve à mercure, en plaçant le tout sous le récipient d'une machine pneumatique, à une température d'environ 15°, on pourra, en faisant le vide, extraire du flacon non seulement le mercure, mais encore la solution aqueuse, sous l'influence de la force élastique du chlorure de cyanogène qui se dégage. Lorsque le liquide s'est entièrement répandu au dehors à la surface du bain métallique de la cuvette, on laisse rentrer l'air dans la cloche et l'on voit le mercure remonter dans le flacon et le remplir entièrement. Cette expérience, due à Gay-Lussac, prouve nettement que le chlorure de cyanogène se condense à la pression ordinaire et à une température voisine de 15°.

Propriétés physiques. — Le chlorure de cyanogène, $CyCl$ ou $C\,AzCl$, est un liquide incolore, très mobile, bouillant à + 15°,5 et se solidifiant entre — 5 et — 6°, d'une odeur forte et irritante qui provoque une vive inflammation des yeux et de la muqueuse nasale. Le liquide est plus dense que l'eau; en ajoutant un peu d'eau à du chlorure de cyanogène condensé, il se sépare deux couches, dont la supérieure est une solution aqueuse de chlorure de cyanogène et l'inférieure une dissolution d'eau dans le même corps. La densité de vapeur expérimentale (2,215) correspond à 2 volumes pour la formule donnée plus haut. A 20°, l'eau dissout environ 25 fois son volume de vapeur chlorocyanique, l'alcool en absorbe 100 fois son volume et l'éther 50 fois.

Préparation. — Le chlore et le cyanogène secs n'ont pas d'action mutuelle à la lumière diffuse; sous l'influence des rayons directs du soleil on voit se former des fumées blanches et des gouttes oléagineuses; mais le mélange agité avec du mercure ne laisse qu'un résidu de cyanogène.

La combinaison ne s'effectue donc pas directement et les méthodes employées reviennent toutes à des substitutions régulières.

On fait réagir le chlore sur les cyanures métalliques ou sur l'acide cyanhydrique étendu :

$$CyM + Cl^2 = ClM + CyCl,$$
$$CyH + Cl^2 = ClH + CyCl.$$

Le plus généralement on emploie le cyanure de mercure réduit en poudre et délayé dans une solution saturée de sel, et l'on fait absorber du chlore à ce mélange jusqu'à saturation, dans l'obscurité. L'excès de chlore est éliminé par du mercure. Le liquide est introduit dans une fiole ou dans un ballon qui communique avec un tube desséchant à chlorure de calcium et avec un tube en U entouré d'un mélange réfrigérant. En chauffant avec précaution, on chasse le chlorure de cyanogène qui va se condenser dans le tube en U. Nous avons vu plus haut que le gaz est toujours mélangé à de l'acide carbonique, ce qui nécessite l'emploi de moyens de condensation énergiques.

On peut aussi, comme l'indique Sérullas, verser du cyanure de mercure broyé et humecté dans des flacons remplis de chlore, 5 à 7 grammes de sel pour 3 litres de chlore. Après avoir fermé le flacon, on l'abandonne à lui-même dans l'obscurité pendant 24 heures, et lorsque tout le chlore a disparu, on refroidit avec un mélange réfrigérant qui condense le chlorure sous la forme de cristaux. Le vase est alors débouché sans inconvénients pour l'opérateur; on y verse 100 grammes d'eau, et la solution de chlorure de cyanogène ainsi obtenue est distillée comme nous l'avons dit plus haut.

En dirigeant du chlore gazeux dans de l'acide prussique d'une concentration moyenne et refroidi à 0°, il arrive un moment où il se sépare une couche liquide surnageante. Celle-ci, lavée avec un peu d'eau froide, est incolore, répand une forte odeur de chlorure de cyanogène, est inflammable, bout vers 20° et ne se solidifie que dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther; la liqueur, plus légère que l'eau, se conserve indéfiniment sans altération. Sa composition concorde assez bien avec celle d'une combinaison de 2 molécules de chlorure de cyanogène avec 1 molécule d'acide prussique. Cependant, sous beaucoup de rapports, elle se comporte comme le ferait un simple mélange des deux corps. Ainsi un lavage répété à l'eau lui enlève des quantités croissantes d'acide prussique; les densités de vapeur répondent également à un mélange ou au moins à une combinaison entièrement décomposée à l'état de vapeur. Un traitement au chlore en excès la convertit en 24 heures en chlorure de cyanogène solide, Cy^3Cl^3 (voyez plus loin); le brome agit énergiquement, en donnant un mélange de bromure de cyanogène, CyBr,

et de chlorure solide; enfin l'oxyde de mercure enlève tout l'acide cyanhydrique combiné ou mélangé, en laissant du chlorure de cyanogène (CyCl) pur, à l'état liquide, offrant les propriétés physiques données plus haut et bouillant à + 15°,5 (Wurtz, *Journal de Pharmacie et de Chimie*, (3), t. XX, p. 14, et *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. LXXIX, p. 280; A. Naumann et E. Vogt, *Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, 1870, p. 523).

Cette dernière réaction peut être utilisée avec avantage pour préparer le chlorure de cyanogène pur. On dirige lentement un courant de chlore dans de l'acide prussique étendu et soigneusement refroidi à zéro, et en condensant les produits volatils entraînés dans un récipient bien refroidi aussi. Lorsque la séparation en deux couches s'est produite et que le chlore cesse d'être absorbé, on réunit le liquide surnageant au produit distillé et on lave avec un peu d'eau glacée, puis on traite le liquide dans un ballon entouré d'un mélange réfrigérant par de l'oxyde de mercure. Le chlorure de cyanogène est desséché par addition de chlorure de calcium et distillé à une douce température dans un récipient refroidi un peu au-dessous de zéro, où il se condense facilement.

Propriétés chimiques. — Le chlorure de cyanogène liquide et pur, préparé avec soin, se conserve pendant des années sans se convertir en chlorure solide. Il n'en est pas de même avec le produit obtenu par l'action d'un excès de chlore sur l'acide prussique étendu ou sur les cyanures et distillé sans lavage préalable à l'eau et traitement à l'oxyde de mercure; celui-ci subit très rapidement la transformation spontanée en chlorure solide polymérisé.

La vapeur de chlorure de cyanogène n'est pas inflammable. L'eau, à une température voisine de 100°, le dédouble en acide chlorhydrique et en acide cyanique ou plutôt en produits de décomposition de l'acide cyanique. Le sens de cette réaction est donc le même que pour les chlorures d'acides en général; seulement elle se complique d'une action secondaire :

$$\mathrm{CyCl} + \mathrm{H^2O} = \mathrm{ClH} + \mathrm{CyHO},$$
$$\mathrm{CyHO}\ \text{ou}\ \mathrm{CAzHO} + \mathrm{H^2O} = \mathrm{CO^2} + \mathrm{AzH^3}.$$

Ac. cyanique.

De même les alcalis caustiques donnent un chlorure et un cyanate :

$$\mathrm{CyCl} + \mathrm{KHO} = \mathrm{ClK} + \mathrm{CyHO}.$$

Avec l'alcool on obtient deux réactions parallèles et simultanées; l'une fournit de l'acide chlorhydrique et du carbamate d'éthyle (uréthane) :

$$\mathrm{CAzCl} + \mathrm{C^2H^6O} + \mathrm{H^2O} = \mathrm{ClH} + \mathrm{CO}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{C^2H^5O}\\ \mathrm{AzH^2};\end{matrix}\right.$$

autre, plus avancée, donne du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'éther carbonique ou carbonate d'éthyle :

$$\text{CAzCl} + 2\text{C}^2\text{H}^6\text{O} + \text{H}^2\text{O} = \text{ClH} . \text{AzH}^3 + \text{CO}\left\langle\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^5\text{O}\\ \text{C}^2\text{H}^5\text{O}.\end{matrix}\right.$$

La solution dans l'alcool a lieu en toutes proportions et l'action mutuelle des deux corps s'exerce peu à peu et exige plusieurs jours ; on peut la favoriser en opérant en vase clos, à la lumière ou vers 80°. Parfois elle s'établit avec assez de violence pour briser les vases.

Le chlorure de cyanogène réagit sur l'ammoniaque sèche avec formation d'acide chlorhydrique et de cyanamide :

$$\text{CyCl} + \text{AzH}^3 = \text{ClH} . \text{AzH}^2\text{Cy} = \underset{\text{Chlorhydrate de cyanamide.}}{\text{ClH} . \text{AzH}^2\text{CAz}}.$$

Pour obtenir ce corps, on fait passer du chlorure de cyanogène à travers une solution d'ammoniaque dans l'éther anhydre.

Les métaux alcalins chauffés au contact de la vapeur chlorocyanique l'absorbent en donnant un mélange de chlorure et de cyanure alcalins ; avec l'antimoine, à une douce chaleur, il se forme du beurre d'antimoine et du cyanogène libre :

$$3\text{CyCl} + \text{Sb} = \text{SbCl}^3 + 3\text{Cy}.$$

Analyse. — Les expériences analytiques de Gay-Lussac n'ont porté que sur la vapeur chlorocyanique mélangée à des proportions variables d'acide carbonique ; l'éminent chimiste est néanmoins arrivé par une série de déterminations qui se contrôlaient et se vérifiaient mutuellement à établir la véritable composition et la condensation des parties constitutives[1].

L'analyse directe du chlorure de cyanogène liquide par les procédés ordinaires de l'analyse organique et la détermination de la densité de va-

1. La vapeur chlorocyanique souillée d'acide carbonique étant mélangée à de l'oxygène et à de l'hydrogène et brûlée dans un eudiomètre donne son propre volume d'acide carbonique ; il en serait donc de même pour la vapeur chlorocyanique pure : 1° tout l'oxygène consommé se retrouve dans l'acide carbonique formé et dans l'eau résultant de la combustion de l'hydrogène ajouté pour favoriser la détonation du mélange ; 2° l'azote mis en liberté occupe à peu près la moitié du volume de la vapeur chlorocyanique ; 3° celle-ci, traitée par une lessive de potasse caustique, puis par l'acide chlorhydrique, fournit son volume d'acide carbonique et la réaction par la potasse ne produit que de l'acide carbonique, de l'ammoniaque et un chlorure alcalin ; ce résultat conduit à la conséquence que le chlore et l'azote y sont combinés à volumes égaux :

$$\text{CAzCl} + \text{KHO} + \text{H}^2\text{O} = \text{CO}^2 + \text{AzH}^3 + \text{ClK}$$

est la seule équation qui s'accorde avec ces données ; 4° enfin la condensation des parties (Cl + Cy) se déduit du volume de cyanogène dégagé avec l'antimoine, en tenant compte de l'acide carbonique du mélange dont la dose est fournie par l'analyse eudiométrique.

peur ont pleinement confirmé les conclusions de Gay-Lussac. 1 volume de chlorure de cyanogène renferme 1 volume de cyanogène uni à 1 volume de chlore, et par conséquent $\text{C} + \text{Az} + \text{Cl} = \text{C Az Cl} = 2$ volumes.

Bromure de cyanogène, $\text{CyBr} = 206$.

Le bromure de cyanogène est solide; il cristallise en longues aiguill[illegible] et en cubes; il fond facilement, possède à la température ordinaire u[illegible] tension de vapeur très marquée et bout vers 40° (Bineau). Son od[illegible] est forte, irritante, et son action sur l'économie animale fort toxiqu[illegible] l'eau et l'alcool le dissolvent aisément. Chauffé avec de l'éther anhyd[illegible] entre 130 et 140°, il se convertit en un polymère $3(\text{CyBr})$.

On obtient le bromure de cyanogène par l'action du brome sur [illegible] cyanures. Langlois fait tomber goutte à goutte du brome refroidi à [illegible] dans une solution de 1 partie de cyanure de potassium dans 2 part[illegible]e d'eau, également refroidie. L'action étant terminée, on distille à 60° et [illegible] condense les vapeurs dans un récipient entouré d'eau glacée. On p[illegible] aussi faire réagir le brome sur le cyanure de mercure.

Les caractères chimiques sont ceux du chlorure.

Iodure de cyanogène, $\text{CyI} = 153$.

L'iodure de cyanogène est solide, cristallisé en longues et fines aiguilles prismatiques, incolores; il est très volatil et doué d'une tension de vapeur notable à la température ordinaire; d'une odeur forte et irritante qui provoque le larmoiement. Il est fort vénéneux, soluble sans altération dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Il prend naissance par l'action de l'iode sur les cyanures; un mélange intime de 1 équivalent de cyanure de mercure et de 2 équivalents d'iode versé au fond d'un flacon se convertit peu à peu en iodure rouge de mercure restant au fond et en iodure de cyanogène qui se volatilise et tapisse l'intérieur du vase d'un lacis de longues aiguilles.

Pour préparer de grandes quantités d'iodure de cyanogène, on introduit dans une cornue 1 partie de cyanure de mercure, 2 parties d'iode; le mélange est mouillé avec de l'eau; en chauffant doucement, on provoque la réaction et la volatilisation de l'iodure de cyanogène qui vient se condenser dans le col de la cornue. Le produit exprimé est séché dans une cloche au-dessus d'un vase plat rempli d'acide sulfurique.

L'iodure de cyanogène est décomposé par le mercure avec mise en liberté de cyanogène; une température élevée et la lumière l'altèrent également. Avec les alcalis caustiques, il se comporte comme un mélange de cyanogène et d'iode; les produits formés sont donc : iodure,

iodate, cyanure et cyanate. La plupart des acides le dissolvent sans altération.

Acide cyanique, $CAzOH = CyOH = 45$.

Gay-Lussac et Vauquelin avaient admis la probabilité de l'existence d'un acide oxygéné, se formant en même temps que l'acide cyanhydrique par l'action du cyanogène sur les alcalis caustiques. D'après cette manière de voir, l'eau entrant en jeu dans le phénomène partageait ses éléments entre deux portions distinctes du radical composé et l'on expliquait avec succès les particularités que présente la réaction.

Ces prévisions furent confirmées en 1822 par les recherches de Wœhler (*Gilbert's Annalen*, t. LXXI, p. 95, et t. LXXIII, p. 157).

L'habile chimiste réussit à isoler du cyanate de baryte cristallisé en dirigeant un courant de cyanogène dans de l'eau de baryte et en concentrant la liqueur; le cyanate, moins soluble que le cyanure produit en même temps, se sépare sous la forme de fines aiguilles soyeuses. Au moyen de ce sel il prépara par des doubles décompositions d'autres cyanates solubles ou insolubles, en choisissant convenablement les acides combinés aux bases qu'il voulait fixer sur l'acide cyanique. Wœhler reconnut en outre que l'acide cyanique mis en liberté en présence de l'eau, soit par l'action d'un acide, soit par le courant électrique, offre au début une odeur forte et piquante, rappelant celle de l'acide acétique, mais qu'il ne tarde pas à se scinder en ammoniaque et en acide carbonique; comme de plus les cyanates mercureux ou argentique calcinés avec de l'oxyde de cuivre fournissaient, ainsi que le cyanogène, 2 volumes d'acide carbonique pour 1 volume d'azote et que le cyanate de baryte fondu avec du soufre se convertissait en sulfocyanure de baryum, il arriva à conclure que l'acide anhydre contient équivalents égaux d'oxygène et de cyanogène et que l'action de l'eau se représente par l'équation

$$C^2AzO + 3HO = C^2O^4 + AzH^3.$$

Un peu plus tard (1823), Wœhler obtenait plus abondamment l'acide cyanique par la décomposition sèche de l'urate de mercure, les vapeurs étant recueillies dans l'eau de baryte; et enfin par la déflagration d'un mélange de cyanure de mercure ou de cyanure jaune et de salpêtre. Ce dernier procédé repose sur la facile transformation des cyanures alcalins en cyanates, par simple addition d'oxygène fourni à température élevée par un composé oxydant.

Au début, Wœhler employait un mélange intime de 4 parties de cyanure jaune et de 3 parties de salpêtre, que l'on projetait par petites portions dans un creuset chauffé au rouge sombre. Après déflagration, la

masse encore pâteuse était sortie du creuset, pulvérisée et traitée par l'alcool ordinaire bouillant, qui dissolvait le cyanate de potasse et le déposait par refroidissement sous la forme de feuillets. On a remplacé avec avantage le salpêtre par le peroxyde de manganèse; le cyanure jaune bien pulvérisé est privé complètement de son eau de cristallisation, par un grillage dans un vase plat en tôle, grillage que l'on pousse jusqu'à ce que le sel commence à prendre une teinte légèrement brunâtre; d'un autre côté, on a fortement séché du peroxyde de manganèse de bonne qualité, réduit en poudre fine; les deux produits sont mélangés dans les proportions de 1 partie de cyanure jaune pour 1/2 à 1 partie de peroxyde; le mélange pulvérulent, étalé en couche de 1 à 2 centimètres sur le fond d'une bassine en tôle mince, est fortement chauffé. Il ne tarde pas à brûler comme de l'amadou; on remue avec une spatule en fer, et lorsque la combustion est terminée, on continue à brasser pendant le refroidissement du résidu devenu pâteux, afin d'éviter l'agglomération en masse. Il ne reste plus qu'à pulvériser et à épuiser par l'alcool bouillant à 86 pour 100 et à filtrer chaud. Les feuillets de cyanate déposé sont recueillis sur un filtre, lavés à l'alcool absolu, puis séchés à l'étuve. Dans cette expérience le cyanure de potassium que renferme le cyanure jaune est oxydé et converti en cyanate,

$$CyK + O = CyK\Theta,$$

tandis que le cyanure de fer est brûlé et transformé en peroxyde de fer, en azote et en acide carbonique.

Si l'on ajoute au mélange une certaine proportion de carbonate de potasse, on évite la perte de cyanogène fixé au fer. Le succès de l'opération dépend de l'absence d'humidité et de la manière dont est conduit le grillage. S'il se dégage beaucoup d'ammoniaque pendant que l'on chauffe, on peut être assuré que les produits employés n'ont pas été bien déshydratés et l'on perd du cyanate qui se trouve converti en carbonate. Le cyanate de potasse se prépare encore par d'autres procédés, que nous retrouverons lorsque nous traiterons des cyanates.

Les faits précédents et l'analyse directe des cyanates ne laissaient subsister aucun doute sur la composition de l'acide, mais toutes les tentatives dirigées en vue d'isoler celui-ci échouaient, parce qu'en opérant en présence de l'eau il y avait aussitôt décomposition en acide carbonique et en ammoniaque; l'odeur forte et acétique, perçue lorsqu'on traite un cyanate par un acide fort, n'est due qu'à l'entraînement par l'acide carbonique d'une petite quantité d'acide cyanique échappé à l'altération. En décomposant du cyanate d'argent mis en suspension dans l'eau par un courant d'hydrogène sulfuré, on obtient de l'acide cyanique

aqueux qui se conserve un peu plus longtemps; enfin, si l'on dirige de l'acide chlorhydrique gazeux et sec sur du cyanate d'argent sec, la masse s'échauffe et l'on voit se former sur les parois du tube où a lieu l'expérience des stries liquides, exhalant à un haut degré l'odeur cyanique, mais qui cristallisent bientôt en se changeant, partiellement au moins, en carbonate d'ammoniaque. Dans cette dernière expérience, il est évident que la proportion d'eau formée ne suffit pas pour amener la décomposition totale :

$$(Cy\,\theta K) + 2\,ClH = 2\,ClK + Cy^2\theta\,.\,H^2\theta;$$

on doit obtenir de l'acide cyanique monohydraté. Nous verrons tout à l'heure que celui-ci n'est guère plus stable que l'acide dissous, mais pour une autre raison qui explique l'insuccès de Wœhler.

La question en était là, lorsque Liebig et Wœhler reprirent l'étude d'un acide découvert par Sérullas et préparé par l'action du chlorure de cyanogène solide (Cy^5Cl^3) sur l'eau ou par la décomposition sèche de l'urée. Ils reconnurent que cet acide n'est pas uniquement formé, comme le pensait Sérullas, de cyanogène et d'oxygène dans les rapports de Cy à O^2 ou de Cy à θ, qu'il contient de l'hydrogène et que sa composition correspond à la formule

$$Cy^3\theta^3H^3 = 1/2\,[(Cy^2\theta)^3\,.\,3\,H^2\theta].$$

L'*acide cyanurique*, — c'est le nom donné à ce corps que nous décrivons plus loin, — représente donc un produit de condensation de l'hydrate d'acide cyanique. Il suffit de le distiller pour le transformer en ce dernier :

$$Cy^3\theta^3H^3 = 3\,(Cy\,\theta H).$$

L'acide cyanurique pur et sec est introduit dans une petite cornue en verre que l'on porte lentement au rouge sombre. Le col communique avec un récipient refroidi par un mélange de glace et de sel. On obtient ainsi une quantité assez notable d'un liquide incolore, ordinairement troublé par une substance blanche tenue en suspension; son odeur est forte et pénétrante et semblable à celle de l'acide acétique cristallisable. L'instabilité de ce produit s'oppose à l'étude exacte de ses propriétés physiques; il paraît être très volatil et posséder une tension de vapeur assez marquée à la température ordinaire.

Mélangée avec un gaz non coercible, sa vapeur se maintient très longtemps sans se condenser; elle rougit le papier bleu de tournesol et provoque le larmoiement; elle n'est pas inflammable. Porté sur la peau, l'acide liquide y détermine une vésication presque instantanée, accompa-

gnée d'une vive douleur. Un des caractères les plus intéressants de ce corps est la facilité avec laquelle il se transforme en modifications allotropiques.

Il suffit de retirer du mélange réfrigérant le récipient où il a été condensé pour voir le liquide se troubler, devenir laiteux, puis épais; en même temps la température s'élève notablement et la masse pâteuse subit des ébullitions intermittentes, presque explosives, qui menacent de briser le vase; enfin elle se trouve transformée entièrement en un produit solide, amorphe, sec, blanc de neige et inodore.

Ce changement s'accomplit sans le concours de l'air et de l'humidité et n'exige que quelques minutes à la température ordinaire. La pression n'influe pas sur le phénomène. A la température de 0° la modification se produit aussi, mais plus lentement et sans explosions.

MM. Troost et Hautefeuille ont constaté que la vapeur cyanique se convertit en isomère solide, même à zéro. A cette température la transformation de la vapeur est excessivement lente, mais elle finit par devenir complète. A un degré supérieur de chaleur elle s'accélère, et cela d'autant plus que la température est plus élevée; mais à partir d'une certaine limite elle cesse d'être totale et il s'établit une tension de transformation limite, différente de la tension physique de la vapeur pour la même température et inférieure à elle.

Le tableau suivant donne les valeurs de ces tensions de transformation exprimées en colonnes mercurielles, pour des températures variant de 160 à 350° (Troost et Hautefeuille, *Annales de l'École normale supérieure*) :

Température.	Tensions de transformation.
160°.	56 millimètres
170°.	68 —
180°.	94 —
195°.	125 —
215°.	157 —
227°.	180 —
251°.	285 —
330°.	740 —
350°.	1200 —

A 250° la tension limite de transformation n'est atteinte qu'au bout de quelques heures, tandis qu'elle s'établit en quelques minutes à 350°. On observe également une différence dans la nature du produit solide, suivant la température : au-dessous de 150°, il est identique avec celui qui se forme aux dépens du liquide : c'est la cyamélide ou acide cyanurique insoluble ; au-dessus de 150°, on voit se déposer des cristaux transparents et solubles dans l'eau d'acide cyanurique ordinaire.

Si l'on condense la vapeur d'acide cyanique dans de l'eau à 0°, elle se

dissout abondamment et la solution ne s'altère que très peu ; mais dès que le liquide atteint quelques degrés au-dessus, il se décompose avec une vive effervescence, en dégageant de l'acide carbonique; en même temps il devient alcalin, par suite de la présence d'ammoniaque; on y trouve, en outre, de la cyamélide ou acide cyanurique insoluble et de l'urée. La formation de ce dernier corps s'explique facilement : l'ammoniaque résultant de la décomposition des premières portions s'unit à de l'acide cyanique non encore dédoublé, et donne du cyanate d'ammoniaque qui passe lui-même à l'état d'urée par une transposition moléculaire :

$$\text{CAzH}\Theta + \text{AzH}^3 = \text{CH}^4\text{Az}^2\Theta = \text{C}\Theta(\text{AzH}^2)^2.$$

L'alcool absolu absorbe énergiquement la vapeur cyanique et s'échauffe assez pour entrer en ébullition partielle; aucun dégagement de gaz n'a lieu et il se dépose une poudre cristalline qui augmente par le refroidissement (Liebig et Wœhler, *Poggendorff's Annalen*, t. XX, p. 367). Dans cette réaction, 2 molécules d'acide cyanique se combinent à 1 molécule d'alcool :

$$2(\text{CAzH}\Theta) + \text{C}^2\text{H}^6\Theta = \text{C}^4\text{H}^8\text{Az}^2\Theta^3.$$

Bayer (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIII, p. 156) a étendu cette réaction aux alcools polyatomiques, tels que le glycol et la glycérine; il a reconnu que, quel que soit le degré d'atomicité de l'alcool, la combinaison s'effectue toujours dans les rapports de 2 molécules d'acide cyanique pour 1 molécule d'alcool. Liebig et Wœhler ont considéré leur produit comme l'éther éthylique d'un acide particulier $\text{C}^2\text{H}^4\text{Az}^2\Theta^3$, auquel ils ont donné le nom d'*acide allophanique*. L'histoire de ce corps se rattache aujourd'hui à celle de l'urée; on l'envisage comme de l'urée $\text{C}\Theta\left\langle\begin{matrix}\text{AzH}^2\\\text{AzH}^2\end{matrix}\right.$ renfermant le groupe $\text{C}\Theta^2\text{H}$ à la place de 1 atome d'hydrogène $\text{C}\Theta\left\langle\begin{matrix}\text{AzH}^2\\\text{AzH}\text{C}\Theta^2\text{H}\end{matrix}\right.$. Cette manière de voir repose surtout sur la production facile de l'allophanate d'éthyle par l'action de l'éther chlorocarbonique sur l'urée :

$$\text{C}\Theta\left\langle\begin{matrix}\text{AzH}^2\\\text{AzH}^2\end{matrix}\right. + \text{C}\Theta\left\langle\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^5\Theta\\\text{Cl}\end{matrix}\right. = \text{ClH} + \text{C}\Theta\left\langle\begin{matrix}\text{AzH}^2\\\text{AzH}\text{C}\Theta^2\text{C}^2\text{H}^5\end{matrix}\right..$$

L'acide cyanique anhydre $\text{Cy}^2\Theta$ n'a pas été isolé jusqu'ici.

Analyse. — L'acide cyanique se manie rarement à l'état isolé. Lorsqu'il est en combinaison avec les bases, on le reconnaît facilement à l'effervescence accompagnée d'une odeur acétique forte et piquante qui se développe sous l'influence d'un acide minéral mis en présence d'un cyanate. Le résidu offre de plus les caractères des sels ammonia-

caux. Les cyanates solubles donnent avec le nitrate d'argent un précipité blanc; bouillis avec une lessive alcaline, ils dégagent de l'ammoniaque.

La composition des cyanates se détermine le mieux par une combustion avec l'oxyde de cuivre.

L'acide cyanique est monobasique; les cyanates ont pour formule générale [$\mathrm{C\,Az\,\Theta\,M}$] ou $\mathrm{C^2\,Az\,O\,M\,O}$. Le cyanate d'ammoniaque [$\mathrm{C\,Az\,\Theta\,.\,Az\,H^4}$] ou $\mathrm{C^2\,Az\,O\,Az\,H^4\,O}$ n'est pas stable; peu de temps après sa formation il se transforme en un composé isomère, l'urée ou carbamide ($\mathrm{C\,O\,.\,(Az\,H^2)^2}$). (Voyez *Cyanates* et *Urée*, *Éthers cyaniques*.)

Acide sulfocyanique, sulfocyanhydrique, rhodanhydrique [$\mathrm{Cy\,H\,S = C\,Az\,H\,S}$] ou $\mathrm{C^2\,Az\,H\,S^2 = 59}$.

L'acide sulfocyanique doit être envisagé comme l'analogue de l'acide cyanique; le soufre y tient la place de l'oxygène de ce dernier composé.

Entrevu dès la fin du siècle dernier par Winterl, Bucholz et Rink, il a été découvert et isolé en 1808 par Porret, qui l'a décrit sous le nom d'*acide chiazique sulfuré*.

Le savant anglais indiqua dès cette époque les principales conditions de la formation des sulfocyanates. Ceux-ci ont une grande tendance à se produire toutes les fois qu'un cyanure se trouve en présence du soufre ou d'un corps capable d'en fournir; le cyanure d'hydrogène ou acide cyanhydrique peut également fixer le soufre et se convertit directement en acide sulfocyanhydrique. Ce mode général de synthèse est parallèle à celui des cyanates :

$$\underset{\text{Cyanure.}}{\mathrm{Cy\,M}} + \Theta = \underset{\text{Cyanate.}}{\mathrm{Cy\,M\,O}},$$

$$\underset{\text{Cyanure.}}{\mathrm{Cy\,M}} + \mathrm{S} = \underset{\text{Sulfocyanate.}}{\mathrm{Cy\,M\,S}}.$$

Nous pouvons y rattacher les réactions suivantes :

Le cyanure de potassium, le cyanure jaune, un mélange de cyanure jaune et de carbonate de potasse fondus avec du soufre, se changent en sulfocyanure de potassium.

Le cyanogène réagit à une température élevée sur le sulfure de potassium; on obtient du cyanure et du sulfocyanure,

$$\mathrm{Cy^2} + \mathrm{K^2S} = \mathrm{Cy\,K} + \mathrm{Cy\,K\,S},$$

de même qu'avec le cyanogène et la potasse on forme du cyanure et du cyanate,

$$\mathrm{Cy^2} + \mathrm{K^2}\Theta = \mathrm{Cy\,K} + \mathrm{Cy\,K\,O}.$$

Une solution aqueuse de polysulfure alcalin mise en digestion avec du cyanure de mercure fournit un précipité de sulfure de mercure et retient du sulfocyanure alcalin :

$$Cy^2Hg + K^2S^3 . Aq = HgS + 2(CyKS) . Aq.$$

De même un mélange d'acide cyanhydrique, d'hydrogène sulfuré et d'oxygène se convertit en acide sulfocyanhydrique :

$$CyH + H^2S + \theta = CyHS + H^2\theta.$$

L'acide cyanhydrique mis en présence d'un polysulfure alcalin ou d'un mélange d'ammoniaque et de soufre, le bleu de Prusse en contact avec une solution bouillante de sulfure alcalin, donnent également des sulfocyanures. Dans toutes ces conditions il y a fixation de soufre sur un cyanure.

Nous avons vu, en parlant de l'acide cyanique, que les dérivés ammoniacaux de l'acide carbonique, tels que l'urée ou carbamide, sont en relation de transformation avec les cyanates et l'acide cyanique. Le cyanate d'ammoniaque se convertit spontanément en urée par transposition moléculaire; réciproquement l'urée peut perdre de l'ammoniaque et régénérer de l'acide cyanique; l'acide cyanique et les alcools donnent des éthers allophaniques, qui se rattachent également à l'urée. Des relations analogues se remarquent entre les dérivés ammoniacaux du sulfure de carbone et l'acide sulfocyanique; on en tire souvent parti pour la production de ce dernier. C'est ainsi que le sulfure de carbone mis, à chaud, en présence d'une solution aqueuse ou alcoolique d'ammoniaque, fournit un mélange de sulfure ammonique et de sulfocyanure.

Le sulfocyanure ammonique, chauffé à 140°, se change partiellement en sulfo-urée ou sulfocarbamide, et celle-ci dans les mêmes conditions se convertit partiellement en sulfocyanure; il en résulte que les deux réactions inverses s'équilibrent à un certain moment.

Ajoutons enfin que l'acide fulminique, qui offre la même composition quantitative que l'acide cyanique, se change en acide sulfocyanique,

$$\text{Ꞓ}S^2 + 4AzH^3 = S(AzH^4)^2 + CyS(AzH^4)$$ [1],

1. Le sulfure de carbone s'unit à 2 molécules d'ammoniaque et donne le sel ammoniacal d'un acide particulier, acide *thiosulfocarbamique* ou *sulfocarbamique* $\text{Ꞓ}S\left\langle\begin{matrix}AzH^2\\SH\end{matrix}\right.$; ce sel $\text{Ꞓ}S\left\langle\begin{matrix}AzH^2\\SHAzH^3\end{matrix}\right.$ se décompose sous l'influence des alcalis ou d'un excès d'ammoniaque caustique en sulfure alcalin et en sulfocyanure; l'acide thiosulfocarbamique se dédouble spontanément en hydrogène sulfuré et en acide sulfocyanique. De même le thiocarbamate d'ammoniaque $\text{Ꞓ}\theta\left\langle\begin{matrix}AzH^2\\SHAzH^3\end{matrix}\right.$ perd de l'eau à 100° en donnant du sulfocyanate ammonique

Sous l'influence de la chaleur les solutions étendues éprouvent la même altération, mais en même temps une partie de l'acide subit, en fixant de l'eau, une décomposition d'un autre genre et qui relie très nettement les réactions de l'acide sulfocyanique à celles de l'acide cyanique. Nous avons vu (oxysulfure de carbone) que le sulfocyanate de potasse traité par 5 volumes d'acide sulfurique étendu de 4 volumes d'eau dégage du gaz oxysulfure de carbone. Dans cette réaction l'acide sulfocyanique mis en liberté fixe 1 molécule d'eau et donne un composé mixte, placé entre l'acide carbonique et le sulfure de carbone :

$$\text{CAzSH} + \text{H}^2\text{O} = \text{COS} + \text{AzH}^3.$$

Si la température est trop élevée et s'il y a excès d'eau, l'oxysulfure formé se résout en acide carbonique et en sulfure de carbone. Par une transformation tout à fait parallèle à la précédente, l'hydrogène sulfuré convertit à la longue l'acide sulfocyanique en sulfure de carbone et en ammoniaque :

$$\text{CAzSH} + \text{H}^2\text{S} = \text{CS}^2 + \text{AzH}^3.$$

L'hydrogène naissant, dégagé par l'action du zinc sur l'acide sulfurique étendu, est lentement absorbé par l'acide sulfocyanique. On obtient de l'hydrogène sulfuré, de l'acide cyanhydrique, de l'ammoniaque et du sulfure de méthylène, par deux réactions simultanées :

$$\text{CAzSH} + \text{H}^2 = \text{H}^2\text{S} + \text{CAzH},$$
$$\text{CAzSH} + \text{H}^4 = \text{AzH}^3 + \text{CH}^2\text{S}.$$

Analyse. — La composition de l'acide sulfocyanhydrique se déduit de celle des sulfocyanates, et notamment du sulfocyanate d'argent, dont l'analyse est conduite comme pour un composé organique azoté et sulfuré quelconque. La matière brûlée avec de l'oxyde de cuivre fournit de l'acide carbonique que l'on pèse et de l'azote que l'on mesure (voyez *Analyse organique*). Le soufre est converti par oxydation en acide sulfurique et dosé sous la forme de sulfate de baryte ; enfin l'argent est dosé à l'état de chlorure. On trouve ainsi pour le sulfocyanate d'argent $\text{C} + \text{Az} + \text{S} + \text{Ag}$, et, comme l'acide chlorhydrique le convertit, sans apparition de produits secondaires, en chlorure d'argent et en acide sulfocyanique, la composition de ce dernier ne peut être représentée que par CAzSH.

L'acide sulfocyanique et les sulfocyanates solubles sont caractérisés par la belle coloration rouge qu'ils communiquent aux solutions des sels ferriques. Ils précipitent en outre les sels d'argent, de plomb, de mercure de cuivre à l'état de sulfocyanures métalliques insolubles.

Acide séléniocyanhydrique, $CAzHSe$.

Le sélénium s'unit comme le soufre aux cyanures alcalins ; on obtient un sélénio-cyanure soluble qui peut servir à préparer des sels analogues par double décomposition. L'acide séléniocyanhydrique correspondant n'a pas encore été isolé (Crookes, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXVIII, p. 177).

Sulfure de cyanogène, $Cy^2S = 84$.

Ce corps est à l'acide sulfocyanique ordinaire, $CySH$, ce que l'acide cyanique anhydre serait à l'acide cyanique. On l'obtient par l'une des réactions générales servant à préparer les acides anhydres. On mélange du sulfocyanate d'argent avec de l'iodure de cyanogène ; le produit de la réaction, $CySAg + ICy = Cy^2S + IAg$, est évaporé à sec et le résidu est repris par le sulfure de carbone bouillant.

Il forme des tables rhombiques, d'une odeur rappelant celle de l'iodure de cyanogène, fusibles à 60° et se sublimant déjà entre 30 et 40°, solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. L'hydrogène sulfuré et l'hydrogène naissant le convertissent en acide prussique et en acide sulfocyanique :

$$Cy^2S + H^2 = CyH + CySH.$$

Remarques sur la constitution des acides cyanique et sulfocyanique.

Les acides cyanique et sulfocyanique ont une constitution analogue. Ils renferment tous deux quatre éléments dont l'atomicité va en décroissant d'une unité depuis le carbone jusqu'à l'hydrogène. Si l'on veut admettre que les atomicités ou les valences sont saturées, on ne peut imaginer que les deux groupements suivants :

$$H - \left.\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\right\} - C \equiv Az; \quad H - Az = C = \left\{\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\right..$$

Parmi les réactions de formation et de décomposition offertes par ces corps, les unes plaident en faveur de la première formule, les autres tendent à confirmer la seconde. Il y a plus : dans certains cas, comme dans l'action de l'hydrogène sur l'acide sulfocyanique, on obtient simultanément les termes de deux réactions qui, prises isolément, conduisent à faire attribuer au produit une constitution distincte. Cet exemple, qui s'applique cependant au cas simple d'éléments unis dans les proportions

atomiques, démontre combien il est difficile de conclure avec certitude à la constitution d'un corps d'après l'ensemble de ses réactions. Une formule rationnelle n'est qu'une façon de synthétiser sous une forme très abrégée un ensemble de réactions chimiques ; elle est d'autant plus générale qu'elle en embrasse davantage. Rien n'empêche donc d'adopter pour un même corps, comme le proposait Gerhardt, deux ou plusieurs formules rationnelles, lorsque les transformations qu'il peut subir sont incompatibles avec une seule.

Écrire l'acide cyanique, $H\Theta - \mathfrak{C} \equiv Az$ ou $(\mathfrak{C}Az)\Theta H$, c'est rappeler ses liens avec les composés cyaniques en général, et en particulier avec les cyanures. La formule $Az\left\{\begin{matrix} H \\ \mathfrak{C}\Theta \end{matrix}\right.$ le rattache à l'ammoniaque et aux oxydes du carbone et permet de prévoir sa décomposition en ammoniaque et en acide carbonique, si l'on ajoute ce qui manque, c'est-à-dire $H^2 + \Theta$.

En réalité et en dehors de toute hypothèse, nous avons, dans les acides cyanique et sulfocyanique, du carbone, de l'azote, de l'oxygène ou du soufre et de l'hydrogène unis d'une certaine façon ; il est donc à prévoir que, par l'intervention d'agents capables de fournir les éléments nécessaires, on verra se réaliser la formation des dérivés les plus faciles à obtenir et les plus stables, c'est-à-dire de ceux auxquels correspond le plus fort dégagement de chaleur, tels qu'acide carbonique, sulfure et oxysulfure de carbone, ammoniaque.

Si l'on remarque que le cyanogène, l'acide cyanhydrique, le chlorure et l'iodure de cyanogène sont des composés endothermiques (Berthelot)[1], tandis que le cyanate de potasse est exothermique, que du cyanure de potassium au cyanate il y a une différence notable de chaleur de formation, différence égale à 70800 calories (Berthelot), on est conduit

1. CHALEUR DE FORMATION DES COMPOSÉS CYANIQUES.

Noms des corps.	Composants.	Composé.	Poids moléc.	Chaleur de formation. Gazeux.	Liquide.	Solide.	Dissous.
...nogène	$\mathfrak{C}+Az$ Diamant.	$\mathfrak{C}Az$	26	— 41 000	»	»	»
...de cyanhydrique. . .	$\mathfrak{C}+Az+H$	$\mathfrak{C}AzH$	27	— 14 100	— 8400	»	— 8000
...nure de potassium.	$\mathfrak{C}+Az+K$	$\mathfrak{C}AzK$	65	»	»	+ 45 700	+ 42 900
— d'argent . . .	$\mathfrak{C}+Az+Ag$	$\mathfrak{C}AzAg$	134	»	»	— 18 600	»
— de mercure.	$\mathfrak{C}+Az+\frac{Hg}{2}$	$\mathfrak{C}Az\frac{Hg}{2}$	126	»	»	— 10 200	»
...lorure de cyanogène.	$\mathfrak{C}+Az+Cl$	$\mathfrak{C}AzCl$	61	— 21 500	— 13 200	»	»
...lure de cyanogène. .	$\mathfrak{C}+Az+I$ Gazeux.	$\mathfrak{C}AzI$	155	»	— »	— 1770	— 20 500
— de cyanogène. .	$\mathfrak{C}+Az+I$ Solide.	$\mathfrak{C}AzI$	»	»	»	— 23 100	— 25 900
...nate de potasse. . .	$\mathfrak{C}+Az+K+\Theta$	$\mathfrak{C}AzK\Theta$	81,1	»	»	+ 116 500	+ 111 300

à supposer que l'oxygène ou le soufre entrent en combinaison avec le carbone, ce qui vient à l'appui de la seconde formule de constitution. Du reste, il faut remarquer que les réactions qui concordent avec la première sont surtout des réactions de synthèse, tandis que celles qui appuient les expressions $\text{C}\theta = \text{AzH}$ (carbimide), $\text{CS} = \text{AzH}$ (sulfocarbimide), sont des réactions de décomposition qui ont évidemment une plus grande valeur critique.

Cyanamide, CAz^2H^2 ou $\text{C}(\text{AzH})^2 = 42$.

La cyanamide peut être envisagée comme du cyanate d'ammoniaque moins de l'eau :

$$\text{CAz}\theta\text{AzH}^4 - \text{H}^2\theta = \text{CAz}^2\text{H}^2.$$

Bien qu'on n'ait pas réussi à la former par la déshydratation de ce sel, la relation précédente est confirmée par le phénomène inverse.

Sous l'influence de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, ou des acides nitrique et phosphorique, la cyanamide fixe, en effet, une molécule d'eau et se convertit non en cyanate d'ammoniaque, mais en son isomère l'urée ou la carbamide.

Bouillie avec les alcalis, elle s'unit également aux éléments de l'eau, en donnant les produits de décomposition du cyanate d'ammoniaque, acide carbonique et ammoniaque :

$$\text{CAz}^2\text{H}^2 + 2\,\text{H}^2\theta = \text{C}\theta^2 + 2\,\text{AzH}^3.$$

Le procédé de préparation le plus important est fondé sur l'une des réactions générales donnant les amides.

Le chlorure de cyanogène dirigé dans une solution de gaz ammoniac dans l'éther anhydre fournit de l'acide chlorhydrique, ou plutôt du chlorhydrate d'ammoniaque et de la cyanamide :

$$\text{CAzCl} + 2\,\text{AzH}^3 = \text{CAz}^2\text{H}^2 + \text{ClH}\,.\,\text{AzH}^3.$$

L'urée sulfurée ou sulfocarbamide $\text{CS}(\text{AzH}^2)^2$ se comporte avec l'oxyde de mercure comme une combinaison d'hydrogène sulfuré et de cyanamide. Si l'on introduit peu à peu de l'oxyde de mercure dans une solution moyennement concentrée de sulfo-urée jusqu'à ce qu'une goutte du liquide ne noircisse plus par l'action d'une solution ammoniacale d'argent, le liquide filtré fournit à l'évaporation de la cyanamide :

$$\text{CS}(\text{AzH}^2)^2 + \text{Hg}\theta = \text{H}^2\theta + \text{SHg} + \text{CAz}^2\text{H}^2.$$

La cyanamide forme des petits cristaux blancs, fusibles à 40°, solubles

dans l'eau, l'alcool et l'éther. A 190° elle se polymérise et se convertit en cyanuramide (*mélamine*) :

$$3(\text{CAz}^2\text{H}^2) = \text{C}^3\text{Az}^6\text{H}^6.$$

Après un assez long temps de conservation elle donne un autre polymère, le param ou dicyanamide :

$$2(\text{CAz}^2\text{H}^2) = \text{C}^2\text{Az}^4\text{H}^4.$$

On connaît une combinaison de cyanamide et d'acide chlorhydrique obtenue en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans une solution de cyanamide dans l'éther anhydre, $\text{CAz}^2\text{H}^2 . \text{HCl}$. Si dans une solution aqueuse de cyanamide additionnée d'un peu d'ammoniaque on verse du nitrate d'argent ou de l'acétate de plomb, il se précipite des composés blancs ou jaunes, représentant la cyanamide dont l'hydrogène est remplacé par une quantité équivalente de métal : CAz^2Ag^2, $\text{CAz}^2\text{Pb}_{\prime\prime}$.

Avec l'éthylate de soude en solution alcoolique, il se forme un dérivé sodé, CAz^2HNa.

Guanidine, $\text{CAz}^3\text{H}^5 = \text{C}(\text{AzH}^2)^2(\text{AzH}) = 59$.

A la cyanamide se rattache directement une base obtenue d'abord par l'oxydation de la guanine au moyen de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse (voyez *Guanine*). Elle ne diffère de la cyanamide que par les éléments d'une molécule d'ammoniaque. Quelques-unes des méthodes synthétiques qui permettent de la préparer justifient ce rapprochement. On l'obtient sous la forme d'iodhydrate, en chauffant à 100° de l'iodure de cyanogène avec une solution alcoolique d'ammoniaque : le premier terme de la réaction ne peut être que la cyanamide, qui s'unit ensuite à 1 molécule d'ammoniaque; à l'état de chlorhydrate, par l'action à 100° d'une solution de cyanamide sur le chlorhydrate d'ammoniaque :

$$\text{CAz}^2\text{H}^2 + \text{ClH} . \text{AzH}^3 = \text{ClH} . \text{CAz}^3\text{H}^5.$$

Le sulfocyanate de guanidine peut être préparé facilement par l'union directe de la cyanamide avec le sulfocyanate d'ammoniaque; la réaction s'effectue à 100° :

$$\text{CAz}^2\text{H}^2 + \text{CAzHS} . \text{AzH}^3 = \text{CAzSH} . \text{CAz}^3\text{H}^5.$$

Le sulfocyanate ammonique, chauffé seul pendant 24 heures à 185°

environ, fournit également ce sel en perdant simplement de l'hydrogène sulfuré :

$$2(\text{CAzSH} . \text{AzH}^3) = \text{SH}^2 + \text{CAzSH} . \text{CAz}^3\text{H}^5.$$

On décompose le sulfocyanate de guanidine ainsi formé, après l'avoir dissous dans l'eau, par une quantité équivalente de carbonate de potasse; la masse desséchée est reprise par l'alcool, qui laisse un résidu de carbonate de guanidine insoluble; avec le carbonate il est facile de préparer les autres sels, ainsi que la base, par la méthode des déplacements.

La guanidine prend encore naissance dans quelques autres circonstances que nous relèverons plus tard; nous n'avons tenu compte ici que de celles qui la relient à la cyanamide.

Séparée de sa combinaison sulfurique par une quantité équivalente d'hydrate de baryte, la guanidine constitue un corps cristallin, de saveur brûlante, très soluble dans l'eau et de réaction fortement alcaline. Elle s'unit facilement aux acides pour donner des sels cristallisables et définis; par l'ébullition avec l'eau de baryte ou avec l'acide sulfurique étendu, elle se dédouble en ammoniaque et en urée :

$$\text{CAz}^3\text{H}^5 + \text{H}^2\text{O} = \text{AzH}^3 + \text{CH}^4\text{Az}^2\text{O}.$$

Nous retrouverons un peu plus tard, dans les séries de la chimie organique, quelques dérivés intéressants qui se rattachent à la guanidine; disons seulement quelques mots de deux d'entre eux : la carbonyle-guanidine et la guanidine-carbamide.

Sous le nom de *carbonyle-guadinine*, $\text{C}^2\text{H}^3\text{Az}^3\text{O}$, on a décrit un corps qui résulte de l'hydratation du *param* ou dicyandiamide, $\text{C}^2\text{H}^4\text{Az}^4$, avec élimination d'ammoniaque :

$$\text{C}^2\text{H}^4\text{Az}^4 + \text{H}^2\text{O} = \text{AzH}^3 + \text{C}^2\text{H}^3\text{Az}^3\text{O}.$$

On chauffe pendant plusieurs heures le param avec de l'eau de baryte, le composé reste en solution sous la forme de sel barytique.

De même que l'on obtient la dicyandiamide par l'union de la cyanamide CAz^2H^2 avec elle-même, la carbonyle-guanidine se forme par l'union de la cyanamide avec l'acide cyanique :

$$\text{CAz}(\text{AzH}^2) + \text{CAz}(\text{OH}) = \text{C}^2\text{H}^3\text{Az}^3\text{O}.$$

Un mélange desséché de cyanamide et de cyanate de potasse est chauffé à 60° ou abandonné pendant 24 heures en solution aqueuse; l'union directe s'effectue et donne le sel de potasse de la carbonyle-guanidine; celui-ci est converti par double décomposition en sel d'argent insoluble,

que l'on décompose par l'acide chlorhydrique. La carbonyle-guanidine cristallise en longues aiguilles incolores, solubles dans l'eau, surtout à chaud.

L'acide sulfurique étendu la transforme vers 70° en biuret :

$$\text{C}^2\text{H}^5\text{Az}^3\text{O} + \text{H}^2\text{O} = \text{C}^2\text{H}^5\text{Az}^3\text{O}^2.$$

C'est un acide assez énergique ; il expulse l'acide carbonique des carbonates ; ses sels ont pour formule générale $\text{C}^2\text{H}^2\text{MAz}^3\text{O}$.

Guanidine-carbamide, $\text{C}^2\text{H}^6\text{Az}^4\text{O}$. — Ce corps, doué de propriétés basiques, se forme par simple hydratation de la dicyandiamide, sans élimination d'ammoniaque :

$$\text{C}^2\text{Az}^4\text{H}^4 + \text{H}^2\text{O} = \text{C}^2\text{Az}^4\text{H}^6\text{O}.$$

On l'obtient à l'état de sel en évaporant une solution de dicyandiamide dans les acides étendus. Il prend encore naissance par l'union de l'urée et du carbonate de guanidine, avec élimination des éléments de l'eau à 160° :

$$\text{CO}(\text{OH}.\text{CAz}^3\text{H}^5)^2 + \text{CO}(\text{AzH}^2)^2 = 2(\text{C}^2\text{H}^6\text{Az}^4\text{O}) + 2\text{H}^2\text{O}.$$

On isole la base en traitant le chlorhydrate par l'oxyde d'argent. Elle cristallise comme l'urée en prismes incolores solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Polymères de la série cyanique.

Nous n'avons décrit jusqu'ici que les dérivés directs et simples du cyanogène envisagé comme radical. Outre le cyanogène libre, Cy^2, nous avons rencontré l'acide cyanhydrique, CyH, et les cyanures simples, CyM ; le chlorure, le bromure et l'iodure de cyanogène, CyCl, CyBr, CyI ; l'acide cyanique, CyOH, et les cyanates métalliques, CyOM ; l'acide sulfocyanique et les sulfocyanates métalliques, CySH, CySM ; le sulfure de cyanogène, Cy^2S, et enfin la cyanamide, $\text{Cy}(\text{AzH}^2)$. Nous avons constaté qu'à la plupart de ces corps correspondent une ou plusieurs modifications allotropiques, ou plutôt des polymères résultant de l'union de plusieurs molécules du même produit.

Cette tendance à la polymérisation, sans être absolument spécifique, ne se présente cependant pas avec autant de constance dans d'autres séries. Gay-Lussac, frappé de ce fait, l'attribuait à une grande mobilité dans les parties constituantes du cyanogène. Nous décrirons successivement les modifications les plus importantes.

Paracyanogène ou polycyanogène. xC_2N.

En préparant le cyanogène par la calcination du cyanure de mercure, Gay-Lussac avait constaté la formation d'un résidu charbonneux assez semblable à du noir de fumée. La proportion de ce corps n'était pas considérable : il pesait environ $0^{gr}.25$ pour 3 litres de cyanogène obtenu. L'analyse élémentaire lui fournit des quantités d'acide carbonique et d'azote qui, jointes à l'azote mélangé en petites doses au gaz cyanogène, se rapprochaient du rapport en volumes 2 : 1.

J. Brown fit voir que la décomposition du cyanure de mercure opérée au rouge sombre, sous une forte pression, dans un canon de fusil dont le tube de dégagement se trouvait obstrué par un tampon de plâtre, donne une proportion de paracyanogène plus notable que l'expérience en vase ouvert. MM. Troost et Hautefeuille, dont les résultats expliquent et confirment ce fait, préparent la modification brune et solide du cyanogène en chauffant 5 grammes environ de cyanure de mercure bien sec, à 440°, dans des tubes scellés très résistants, d'une contenance de 10 centimètres cubes. On obtient ainsi en paracyanogène 40 pour 100 du cyanogène contenu dans le sel. Après l'ouverture des tubes, il suffit de chauffer le résidu vers 450° dans un courant de cyanogène, pour expulser le mercure.

Avec le cyanure d'argent, dont la décomposition commence déjà à 350°, on obtient également du paracyanogène mélangé intimement à de l'argent métallique. La proportion du paracyanogène varie avec la température et avec la pression de l'atmosphère de cyanogène sous laquelle on opère.

On a trouvé à 440° :

Dans le vide.	17	de paracyanogène pour 100 de cyanogène contenu dans le cyanure d'argent.
A la pression d'une atmosphère. . . .	29	Idem.
En tube scellé à 60 atmosphères. . . .	64	Idem.

A 600° :

A la pression ordinaire.	41	Idem.
En tube scellé à 80 atmosphères. . . .	76	Idem.

En chauffant lentement et progressivement jusqu'à 440 ou 660°, la décomposition s'opère sans fusion du sel et sans phénomène lumineux ; si, au contraire, on élève brusquement la température, il y a ignition et fusion, mais la proportion du paracyanogène est la même dans les deux cas.

Au delà d'une certaine température, qui peut être fixée aux environs de 500°, le paracyanogène se change en cyanogène gazeux. MM. Troost et Hautefeuille ont étudié les lois de la transformation d'un corps en

l'autre. Le paracyanogène chauffé au-dessus de 500° dans un appareil clos (tome I, p. 172, fig. 131), qui permet d'apprécier les forces élastiques, commence à émettre du gaz cyanogène dont la tension croît avec la température et est constante pour une température donnée, comme le montre le tableau suivant :

Températures.	Tensions de transformation du paracyanogène.	
502°	34	millimètres.
506°	56	—
559°	123	—
575°	129	—
587°	157	—
599°	275	—
601°	318	—
620°	868	—
640°	1310	—

Réciproquement le gaz cyanogène, chauffé à une température donnée avec une tension initiale supérieure à la tension de transformation, se change partiellement en paracyanogène, jusqu'à ce que la limite soit atteinte. Ce phénomène inverse est très lent, tellement lent qu'on se demande s'il ne serait pas dû à des traces de vapeur mercurielle qui en s'unissant au cyanogène formerait du cyanure se décomposant à nouveau en laissant un squelette de paracyanogène. Les auteurs ont employé cet artifice (addition d'un peu de mercure) pour hâter la transformation inverse. Cependant la constance de la tension de transformation pour une température fixe est par elle-même un argument très sérieux en faveur de la possibilité du retour.

Le paracyanogène constitue un corps solide, brun-noirâtre, amorphe, léger et spongieux, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, soluble en brun dans les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés et précipitable de ces solutions par l'eau. Sa porosité lui communique des propriétés analogues à celles du noir animal et la faculté de condenser les gaz.

Acide polycyanhydrique.

L'acide cyanhydrique anhydre ou en solution concentrée subit, lorsqu'il n'est pas tout à fait pur, et surtout s'il est en présence de composés alcalins, une transformation spontanée; il se convertit en quelques heures ou au bout de quelques jours en une masse solide, brune, renfermant de l'ammoniaque, de l'acide azulmique et un polymère cristallisable entrevu par Gautier, isolé et étudié par Lange et par Wippermann. Pour le séparer, on traite à plusieurs reprises par de l'éther la masse solide brune qui résulte de l'altération spontanée de l'acide cyanhydrique. La plus grande partie du dissolvant étant séparée par distillation, le poly-

mère cristallise sous la forme d'une masse feuilletée et radiée que l'on purifie par solution dans l'eau bouillante; la liqueur est décolorée par le noir animal, filtrée et refroidie; les premiers cristaux sont parfaitement incolores. Une solution d'acide prussique à 15 pour 100 a fourni 3 à 3,5 de produit. A 24°, l'eau en dissout 0,55 pour 100 et 5,5 pour 100 à l'ébullition. Ce corps est également soluble dans l'alcool et l'éther; par cristallisation lente dans l'alcool, on obtient des prismes assez volumineux, paraissant appartenir au système triclinique. Il fond vers 180°, lorsqu'on le chauffe rapidement; dans le cas contraire, il brunit à 160° et s'altère. Chauffé avec de l'eau pure ou acidulée à l'acide sulfurique, il dégage de l'ammoniaque, de l'acide prussique, des traces d'acide formique et se transforme en acide azulmique brun, soluble en brun dans les alcalis. La décomposition fournit ainsi les mêmes produits que l'altération spontanée de l'acide prussique; il est probable que la formation du polymère précède celle des matières brunes.

L'acide polycyanhydrique chauffé avec des solutions d'hydrate barytique ou d'acides chlorhydrique et iodhydrique se dédouble en donnant du glycocolle, de l'acide carbonique et de l'ammoniaque. Les doses de ces produits conduisent approximativement à l'équation

$$3(\mathrm{CAzH}) + 4\mathrm{H^2O} = \mathrm{C^2H^5AzO^4} + \mathrm{CO^2} + 2\mathrm{AzH^3},$$

qui tend à faire envisager le corps comme de l'acide tricyanhydrique. La production du glycocolle rappelle l'expérience d'Emmerling, qui a vu se former le même corps par l'action du cyanogène sur l'acide iodhydrique en solution bouillante.

Polymères du chlorure et du bromure de cyanogène, Cy^3Cl^3 et Cy^3Br^3.

Le chlorure de cyanogène en vapeur, impur et mélangé de chlore, tel qu'on l'obtient par l'action de cet élément sur le cyanure de mercure, s'altère, surtout sous l'influence de la lumière, et se convertit spontanément en un polymère solide. Le même produit se forme par l'action du chlore sec sur l'acide prussique anhydre, le mélange étant exposé à la radiation solaire pendant quelques jours (Sérullas).

M. Gautier dirige un courant lent de chlore sec dans de l'acide prussique anhydre étendu de 4 parties d'éther; après 24 heures on obtient ainsi une belle cristallisation de chlorure solide.

La densité de vapeur de ce produit étant égale à 6,39, c'est-à-dire trois fois plus forte que celle du chlorure liquide, on est conduit à lui attribuer la formule $Cy^3Cl^3 = 3(CyCl)$, formule confirmée du reste par ses relations directes avec l'acide tricyanique ou cyanurique. En effet,

sous l'influence de l'eau il se transforme lentement en acide cyanurique à la manière des chlorures d'acides; le phénomène est accéléré par l'ébullition et par la présence des alcalis caustiques :

$$Cy^3Cl^3 + 3H^2O = Cy^3H^3O^3 + 3ClH.$$

Réciproquement l'acide cyanurique sec traité par le perchlorure de phosphore donne de l'oxychlorure de phosphore, de l'acide chlorhydrique et du chlorure solide :

$$Cy^3O^3H^3 + 3PhCl^5 = Cy^3Cl^3 + 3ClH + 3PhCl^3O.$$

Il cristallise en prismes brillants, incolores, d'une odeur piquante rappelant les excréments de souris; il fond à 145° et bout à 190°. Il est peu soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'alcool et l'éther. Sous l'influence de l'ammoniaque, il échange 2 atomes de chlore seulement et fournit la chlorocyanuramide :

$$Cy^3Cl^3 + 2AzH^3 = 2ClH + Cy^3(AzH^2)^2Cl.$$

Le bromure de cyanogène, CyBr, chauffé à 135° environ avec de l'éther anhydre se convertit en une poudre blanche amorphe, fusible au-dessus de 300°, paraissant être l'analogue du chlorure solide, Cy^3Br^3, et se comportant comme lui sous l'influence de l'eau.

Polymères de l'acide cyanique.

On connaît deux polymères de l'acide cyanique, qui s'y rattachent par des liens directs de transformations réciproques.

La *cyamélide* ou acide cyanurique amorphe se forme très rapidement toutes les fois que l'acide cyanique au maximum de concentration, CyOH, est abandonné à une température au-dessus de 0°.

L'*acide cyanurique* soluble prend naissance aux dépens de la vapeur d'acide cyanurique, à une température de 150° ou au-dessus et sous une tension supérieure à 56 millimètres; il se forme encore dans d'autres circonstances, que nous indiquons plus loin.

L'un et l'autre polymère se transforment intégralement en acide cyanique sous l'influence de la chaleur.

Poensgen (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVIII, p. 345) a décrit sous le nom d'*acide dicyanique* un troisième polymère dont l'existence a été depuis révoquée en doute. D'après Hallwacks, l'acide dicyanique ne serait que de l'acide cyanurique impur.

La cyamélide constitue une masse blanche, d'aspect porcelané, ino-

dore, sans saveur, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et les acides étendus. Chauffée avec l'acide sulfurique concentré, elle se dédouble en acide carbonique et en ammoniaque ; la potasse caustique la dissout en donnant du cyanate et de l'ammoniaque.

L'acide cyanurique découvert par Scheele parmi les produits de la décomposition sèche de l'acide urique a été obtenu plus tard par Sérullas comme terme principal de l'action de l'eau sur le chlorure de cyanogène solide.

Liebig et Wœhler l'ont particulièrement étudié et ont constaté un grand nombre de circonstances dans lesquelles il prend naissance. Outre celles que nous avons déjà relevées, transformation de l'acide cyanique, décomposition du chlorure de cyanogène solide par l'eau, nous avons à signaler la décomposition sèche de l'urée ou, ce qui est plus avantageux comme rendement, l'action du chlore sur l'urée fondue à 140° ; c'est le procédé de M. Wurtz :

$$3\,(\mathrm{C\,H^4\,Az^2\,O}) + 3\,\mathrm{Cl} = \mathrm{C^3\,Az^3\,O^3\,H^3} + 2\,(\mathrm{Cl\,H\,.\,Az\,H^3}) + \mathrm{Az} + \mathrm{Cl\,H}.$$

Le chlorhydrate d'urée chauffé à 145° se décompose avec élévation brusque de température et donne du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'acide cyanurique :

$$3\,(\mathrm{C\,H^4\,Az^2\,O}) + 3\,\mathrm{Cl\,H} = \mathrm{C^3\,Az^3\,H^3\,O^3} + 3\,(\mathrm{Cl\,H\,.\,Az\,H^3}).$$

Si l'on continue à chauffer la masse après la réaction, vers 320°, on trouve dans le résidu de la cyamélide au lieu d'acide cyanurique.

L'urée chauffée à 250° en tube scellé avec du trichlorure de phosphore donne un produit solide qui, dissous dans l'eau bouillante, dépose des cristaux d'acide cyanurique.

Dans ces diverses conditions, l'urée se comporte comme du cyanurate d'ammoniaque.

La cyanuramide polymère de la cyanamide, $\mathrm{C^3\,H^6\,Az^6}$, ou le mélam, $\mathrm{C^6\,H^9\,Az^{11}}$, qui représente 2 molécules de cyanuramide moins 1 molécule d'ammoniaque, se convertissent en ammoniaque et en acide cyanurique, lorsque, après les avoir dissous dans l'acide sulfurique concentré, on étend la solution de beaucoup d'eau et qu'on fait bouillir pendant plusieurs jours.

L'acide cyanurique forme de volumineux cristaux ou prismes rhombiques, incolores, contenant 2 molécules d'eau de cristallisation facilement éliminables dans l'air sec et à une douce chaleur. Sa saveur est faiblement acide. 1 partie d'acide cyanurique se dissout à froid dans 40 parties d'eau ; il est plus soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

Il est tribasique et peut former des sels répondant à l'une des trois formules

$$Cy^3O^3M^3,\quad Cy^3O^3M^2H,\quad Cy^3O^3MH^2.$$

La plupart sont insolubles ou peu solubles. Le cyanurate cuproammonique qui se précipite en masse cristalline d'une couleur violette lorsqu'on réunit des solutions aqueuses d'acide cyanurique et de sulfate de cuivre ammoniacal, est caractéristique pour ce corps. Les cyanurates alcalins sont convertis par la chaleur en cyanates.

Acide dicyanique, $Cy^2O^2H^2 + Aq$ (?). — Par l'action prolongée à 150° de l'iodure de cyanogène sur l'urée on formerait, selon Poensgen, une poudre jaune volumineuse, la cyanurée :

$$CAzI + CH^4Az^2O = HI + CH^3(CAz)Az^2O.$$

Celle-ci, délayée dans l'eau chaude et soumise à l'influence de l'acide nitreux, se convertirait avec dégagement d'azote, en acide dicyanique :

$$2C^2H^5Az^3O + Az^2O^3 = 2(C^2H^2Az^2O^2) + H^2O + Az^4.$$

Il serait peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud et cristalliserait en prismes volumineux, incolores ou jaunâtres, contenant 1,5 molécule d'eau de cristallisation facilement éliminable.

Les alcalis le dédoubleraient en ammoniaque et en acide carbonique. Sous l'influence de la chaleur il se convertirait en acide cyanique.

Acide bibasique, il donnerait deux séries de sels : $C^2Az^2O^2M^2$ $C^2Az^2O^2MH$ (Poensgen, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXVIII, p. 345).

Hallwacks (*Zeitschr. für Chem.*, (2), t. VI, p. 353) a montré que la cyanurée n'est que de l'ammélide impure et que l'acide dicyanique de Poensgen est identique avec l'acide cyanurique.

Polymères de la cyanamide.

La cyanamide, abandonnée pendant longtemps à elle-même à l'état sec ou chauffée en solution aqueuse, surtout en présence d'un peu d'ammoniaque, se convertit spontanément en un polymère cristallisable en tables rhombiques, minces et transparentes, très solubles dans l'eau et l'alcool, peu solubles dans l'éther, fusibles à 205° et décomposables à une température plus élevée. Cette modification est désignée sous le nom de *dicyanamide* ou de *param*, $C^2H^4Az^4 = 2(CAz^2H^2)$. La solution aqueuse additionnée de nitrate d'argent dépose de longues aiguilles incolores et soyeuses de nitrate de dicyanamide argentique, $C^2H^3AgAz^4 . AzO^3H$ ou

$C^2H^4Az^4.AzO^3Ag$, qui, traitées par l'ammoniaque aqueuse, fournissent un précipité blanc de dicyanamide argentique, $C^2H^3AgAz^4$. Sous l'influence des acides étendus, la dicyanamide fixe 2 molécules d'eau, en donnant une base à réaction alcaline, $C^2H^4Az^4.H^4O^2$ (dicyandiamidine), représentant un isopolymère de l'urée ; nous rappelons que celle-ci est formée dans des conditions analogues aux dépens de la cyanamide.

La cyanamide ainsi que la dicyanamide peuvent produire une autre modification, la mélamine ou cyanuramide, $C^3H^6Az^6 = 3(CH^2Az^2)$; il suffit de chauffer ces corps vers 150° pour provoquer une réaction violente à la suite de laquelle la mélamine se trouve formée. Cette dernière se prépare plus aisément par l'ébullition prolongée (24 heures) de 1 partie de *mélam*[1] avec une solution de 4 parties d'hydrate de potasse dans 100 parties d'eau ; quand la dissolution est complète, la liqueur est évaporée jusqu'à apparition de feuillets cristallins brillants ; elle laisse déposer la tricyanamide par refroidissement.

La tricyanuramide cristallise en gros octaèdres rhombiques, brillants, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante et insolubles dans l'alcool.

L'hydrate de potasse fondu la convertit en cyanate avec dégagement d'ammoniaque :

$$C^3H^6Az^6 + 3KHO = 3AzH^3 + 3(CAzKO).$$

Comme dans ces conditions le cyanurate de potasse passe à l'état de cyanate, on peut admettre que le premier dédoublement avec fixation d'eau est normal et fournit de l'ammoniaque et de l'acide cyanurique. La réaction suivante appuie cette manière de voir. Les acides concentrés provoquent, à chaud, la fixation de 3 molécules d'eau et la formation d'acide cyanurique :

$$C^3H^6Az^6 + 3H^2O = 3AzH^3 + C^3Az^3H^3O^3.$$

Avant ce terme final on voit s'en former deux autres intermédiaires, par fixations successives de 1 et de 2 molécules d'eau, et avec élimination de 1 et de 2 molécules d'ammoniaque, l'amméline et l'acide mélanurique, $C^3H^5Az^5O$ et $C^3H^4Az^4O^2$.

Wœhler a signalé l'existence d'un isomère de la cyanuramide, le

1. Le mélam, dont la composition est représentée par la formule $C^6H^9Az^{11}$, prend naissance par la distillation sèche du sulfocyanate d'ammoniaque ou d'un mélange de 1 partie de sulfocyanate de potasse et de 2 parties de sel ammoniac. La portion insoluble du résidu constitue le mélam brut, qui se transforme sous l'influence des lessives alcalines bouillantes en mélamine et en amméline :

$$\underset{\text{Mélam.}}{C^6H^9Az^{11}} + H^2O = \underset{\text{Mélamine.}}{C^3H^6Az^6} + \underset{\text{Amméline.}}{C^3H^5Az^5O}.$$

polière, $C^3H^6Az^6$, formé, comme le mélam, pendant la distillation sèche du sulfocyanate d'ammoniaque. L'existence du polière, bien que contestée par quelques savants, semble probable.

Polymères sulfurés de la série du cyanogène.

Nous avons vu qu'en cherchant à isoler l'acide sulfocyanhydrique par l'action de l'hydrogène sulfuré ou du gaz chlorhydrique sur les sulfocyanates d'argent et de mercure, Wœhler avait constaté la mise en liberté d'un liquide volatil qui se convertissait en peu de temps en une substance jaune, l'acide persulfocyanique, $C^2H^2Az^2S^3$, et en acide cyanhydrique. La réaction génératrice est donc

$$3(CAzHS) = CAzH + C^2Az^2H^2S^3.$$

On peut admettre comme probable que l'acide sulfocyanique se polymérise tout d'abord en donnant un acide sulfocyanurique $C^3Az^3H^3S^3$ peu stable et se dédoublant aussitôt en acides cyanhydrique et persulfocyanhydrique.

Ce dernier se prépare facilement en mélangeant une solution de 1 partie de sulfocyanate d'ammoniaque dans 1 partie d'eau avec trois fois son volume d'acide sulfurique d'une densité égale à 1,34. Le liquide devient rouge, puis se trouble en passant au jaune et en déposant des cristaux jaunes, qu'il suffit de laver et de faire recristalliser dans l'eau bouillante pour avoir l'acide persulfocyanique pur.

Il est insoluble dans l'eau froide, soluble dans 420 parties d'eau bouillante, ainsi que dans l'alcool et l'éther, et cristallise par refroidissement de la solution aqueuse en belles et fines aiguilles jaunes. La chaleur le décompose en sulfure de carbone, soufre et mélam ; sous l'influence de l'acide chlorhydrique, il s'hydrate en donnant de l'acide carbonique, de l'ammoniaque, du soufre et de l'hydrogène sulfuré. Les alcalis le transforment en sulfocyanate, en enlevant l'excès de soufre.

Sous le nom d'*acide disulfocyanique*, $C^2Az^2H^2S^2$, Fleischer décrit un corps intermédiaire formé par l'action ménagée des alcalis caustiques. On ajoute peu à peu et en remuant 58 parties de potasse en solution aqueuse concentrée à 50 parties d'acide persulfocyanique :

$$C^2Az^2H^2S^3 + 2(KH\Theta) = S + C^2Az^2K^2S^2 + 2H^2\Theta.$$

Il se sépare du soufre, que l'on enlève en filtrant, puis on ajoute de l'alcool fort ; le liquide jaune-rougeâtre se scinde en deux couches, dont l'inférieure est une solution aqueuse de disulfocyanate de potasse. Cette solution additionnée d'acide sulfurique dépose une masse emplan-

tique jaune, qui durcit et se laisse réduire en poudre; c'est de l'acide disulfocyanique peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, dans l'alcool. Ses solutions aqueuses ou alcooliques se décomposent à l'ébullition, en donnant de l'acide sulfocyanique.

Le *persulfocyanogène*, dont la composition est très probablement représentée par la formule $C^3Az^3HS^3$, se dépose lorsqu'on traite une solution aqueuse de sulfocyanate de potasse par le chlore ou par l'acide azotique étendu et bouillant. Il se présente sous la forme d'une poudre amorphe, jaune, insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

FIN DU TOME DEUXIÈME.

TABLE DES MATIÈRES

LIVRE QUATRIÈME

COMBINAISONS DES ÉLÉMENTS MÉTALLOÏDES ENTRE EUX

CHAPITRE Ier

COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE AVEC LES MÉTALLOÏDES.

énéralités 4
'remier groupe.—Composés hydrogénés ou hydracides de la famille du chlore. 6
Modes de formation. 6
Analyse 7
Propriétés chimiques. 8
Acide fluorhydrique. 10
Historique 10
Préparation. 10
Propriétés 12
Acide chlorhydrique. 17
Préparation. 18
Propriétés chimiques. 27
Analyse 35
Usages. 38
Acide bromhydrique. 38
Modes de formation. — Préparation. 40
Propriétés chimiques. . . . 43
Analyse 43
Acide iodhydrique. 44
Modes de formation. — Préparation 46
Propriétés chimiques. 47
Action de la lumière. 48
Usages. 50
Analyse. 50
Deuxième groupe. — Composés hydrogénés de la famille de l'oxygène. . . . 51
Eau ou protoxyde d'hydrogène. . . 54
1° Synthèse. 56
2° Analyse 59
Propriétés physiques. 62
Propriétés chimiques 71
Modes de formation 75
Moyens de reconnaître et de doser l'eau. 76
Hydrogène sulfuré ou acide sulfhydrique, acide hydrosulfurique. . 78
Préparation. 80
Circonstances de formation. — État naturel 81
Propriétés chimiques. 82
Analyse 84
Usages. 87
Hydrogène sélénié, acide sélénhydrique. 87
Acide tellurhydrique. 89
Bioxyde d'hydrogène, eau oxygénée. 89
Persulfure d'hydrogène. 95
Troisième groupe. — Composés hydrogénés de la famille de l'azote. 96
Ammoniaque 97
Modes de formation 103
État naturel. 105
Préparation. 108
Propriétés chimiques . . . 112
Usages. 116
Analyse. 116
Ammonium. 118
Phosphures d'hydrogène 119
Hydrogène phosphoré gazeux. 120
Phosphure d'hydrogène liquide. 123
Phosphure solide 125
Hydrogènes arséniés ou hydrures d'arsenic. 125
Hydrure d'arsenic solide. . . 128
Hydrogène antimonié. 128
Combinaisons du carbone avec l'hydro-

gène, hydrogènes carbonés ou carbures d'hydrogène 129
Hydrogène protocarboné ou formène. 132
Propriétés chimiques. 133
Analyse 136
Hydrure d'éthyle ou diméthyle. . 137
Propriétés 138
Hydrogène bicarboné, éthylène. . 139
Propriétés 139
Analyse. 141
Dérivés chlorés, bromés, iodés, etc., de l'éthylène. 142
Dérivés chlorés. 143
Chlorure d'éthylène ou liqueur des Hollandais 143
Éthylène monochloré. 144
Éthylène bichloré 144
Chlorure d'éthylène bichloré. . 144
Éthylène trichloré. 144
Chlorure d'éthylène trichloré. 144
Dérivés bromés. 145
Éthylène monobromé. 145
Éthylène bibromé 145
Chlorobromure d'éthylène. . . 146
Dérivés iodés. 146
Biiodure. 146
Chloro-iodure d'éthylène . . . 146
Nitrite d'éthylène. 147
Chloronitrocarbone 147
Cyanure d'éthylène 147
Acétylène 147
Action de la chaleur et de l'étincelle. 152
Action de l'oxygène 153
Action du chlore. — Protochlorure et perchlorure d'acétylène. 154
Action du brome. — Protobromure, perbromure d'acétylène. 155
Acétylène bromé. 156
Action de l'iode. 158
Action de l'hydrogène 159
Action de l'azote 159
Action des métaux 160
Combinaisons avec les oxydes métalliques. 160
Gaz de l'éclairage. 161
Fabrication du gaz de la houille. 165
Gaz au boghead. 168
Hydrogène silicié. 168
Silicichloroforme 169

CHAPITRE II

COMBUSTIONS OU COMBINAISONS DE L'OXYGÈNE AVEC LES AUTRES ÉLÉMENTS.

Partie théorique. 171
I. Oxygène ordinaire. 170
Flammes 171
Le gaz combustible et l'oxygène ne fournissent en s'unissant qu'un seul produit; la décomposition pyrogénée n'intervient pas dans le phénomène. 176
Premier cas. 176
Deuxième cas. 180
Le gaz combustible est composé de deux ou de plusieurs éléments susceptibles de s'unir à l'oxygène. 184
Lois du partage de l'oxygène entre deux combustibles gazeux. 190
Combustion lente. 191
II. Ozone. 193
Chaleur de formation des composés oxygénés des métalloïdes. 193
Applications de la combustion. . . . 194
1° Chauffage 194
Chalumeau aérhydrique. . 206
Chalumeau d'émailleur avec trompe à eau soufflante. . 207
Appareil de M. Schlœsing. . 209
Appareil Perrot 210
Bain-marie. 211
2° Eclairage 212
Classification 218

CHAPITRE III

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DES ÉLÉMENTS HALOGÈNES : FLUOR, CHLORE, BROME ET IODE. — COMBINAISONS DES HALOGÈNES ENTRE EUX.

Combinaisons du chlore avec l'oxygène. 221
Acide hypochloreux 222
Propriétés 226
Propriétés de la solution aqueuse d'acide hypochloreux. . . . 227
Analyse. 229
Acide chlorique. 230
Acide chloreux 233
Propriétés 235
Analyse 237
Acides chlorochloriques. 237
Euchlorine. 240
Acide perchlorique. 240
Composés oxygénés du brome. 244
Acide hypobromeux 245
Acide bromique. 247
Données thermiques concernant la formation de l'acide bromique. 248
Acide perbromique. 248
Combinaisons du brome avec le chlore. 249
Composés oxygénés de l'iode. 249
Acide hypoiodeux 250
Acide iodeux. 251

Acide iodique. 251
Propriétés chimiques. 254
Analyse 255
Acide periodique. 255
Acide hypoiodique; acide sous-hypoiodique de Millon; acide sous-hypoiodique de Kæmmerer . . 257
Combinaisons de l'iode avec le chlore. . 258
Protochlorure d'iode. 259
Trichlorure d'iode. 260
Combinaisons de l'iode avec le brome. . 260

CHAPITRE IV

COMBINAISONS DU SOUFRE, DU SÉLÉNIUM ET DU TELLURE AVEC L'OXYGÈNE ET LES AUTRES MÉTALLOÏDES.

Généralités. 262
Combinaisons oxygénées du soufre . . 263
Conditions de formation et relations de transformation. . . 265
Acide sulfureux. 269
Propriétés 271
Analyse. 277
Usages. 278
État naturel 278
Acide sulfurique. 278
Hydrates de l'acide sulfurique. 283
Hydrate disulfurique. 284
Acide sulfurique monohydraté ou normal 285
Bihydrate. 287
Propriétés chimiques de l'acide monohydraté 289
Fabrication de l'acide sulfurique monohydraté 290
Analyse 298
Usages. 299
Acide persulfurique 299
Acide hydrosulfureux. 300
Acide hyposulfureux. 303
Acide hyposulfurique. 303
Acide trithionique ou hyposulfurique monosulfuré. 304
Acide tétrathionique ou hyposulfurique bisulfuré. 305
Acide pentathionique ou hyposulfurique trisulfuré 305
Oxychlorures de soufre. 306
Chlorure de thionyle ou acide chlorosulfureux. 306
Chlorure de sulfuryle ou acide chlorosulfurique. 307
Acide chlorodisulfurique 307
Chlorures, bromures et iodures de soufre. 308
Protochlorure de soufre. 310
Bichlorure de soufre. 310
Perchlorure de soufre. 311
Protobromure de soufre 311
Protoiodure de soufre 311
Fluorure de soufre. 311
Composés oxygénés du sélénium. . . . 311
Acide sélénieux 312
Acide sélénique 313
Chlorures et oxychlorures de sélénium. Bromures et iodures de sélénium. . 314
Combinaisons sulfurées du sélénium. . 315
Acides séléniothioniques . . . 315
Combinaisons oxygénées du tellure. . . 316
Acide tellureux 316
Acide tellurique 317
Chlorures, bromures, iodures de tellure. — Sulfures et séléniure de tellure. . 319

CHAPITRE V

COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC L'OXYGÈNE, LE CHLORE ET LES ANALOGUES.

Combinaisons oxygénées de l'azote. . . 320
Conditions de formation. . . 320
Relations de transformations réciproques des composés oxygénés de l'azote. 322
Chaleur de combinaison des composés oxygénés de l'azote. 326
Protoxyde d'azote. 327
Préparation. 329
Bioxyde d'azote. 331
Sel de Devers ou hypoazotite d'argent 333
Acide azoteux ou nitreux. . . . 333
Acide hypoazotique. 337
Propriétés chimiques. 340
Analyse 341
Acide nitrique ou azotique. . . . 342
Acide azotique monohydraté. . 344
Propriétés 348
Analyse 353
Oxyammoniaque ou hydroxylamine. 355
Chloroxydes d'azote et eau régale. 358
Bromoxydes d'azote 360
Chlorure d'azote. 360
Iodure d'azote 362
Sulfure d'azote. 364

CHAPITRE V

COMBINAISONS DU PHOSPHORE, DE L'ARSENIC, DE L'ANTIMOINE ET DU BISMUTH AVEC L'OXYGÈNE, ETC.

Combinaisons oxygénées du phosphore. . 368
Acide phosphorique 368
Hydrates. 370

Acide phosphorique normal. . 373
Acide pyrophosphorique . . . 376
Acide métaphosphorique . . . 376
Analyse 377
Acide phosphoreux et acide hypophosphorique. 378
Propriétés chimiques de l'acide phosphoreux hydraté. . . . 380
Acide hypophosphoreux. . . . 381
Oxyde de phosphore. 384
Chlorures et oxychlorures de phosphore : bromures, iodures, fluorures de phosphore 385
Trichlorure. 385
Perchlorure ou quintichlorure. . . 386
Oxychlorures de phosphore. . . . 388
Chlorobromure de phosphore. . . 389
Sulfochlorure de phosphore de Sérullas 389
Bromures, oxybromures, sulfobromures de phosphore. 389
Iodures de phosphore. 390
Fluorures de phosphore. 390
Sulfures de phosphore. 390
Sous-sulfure. 392
1° Modification liquide. . . 392
2° Modification solide. 392
Hyposulfure. 393
Sesquisulfure 393
Persulfure de phosphore. . . 394
Sulfure phosphoreux. 394
— phosphorique 395
Séléniures de phosphore. 395
Combinaisons oxygénées de l'arsenic. . 395
Acide arsénieux. 396
Préparation. 398
Propriétés chimiques. 399
Analyse 400
Action physiologique. 401
Usages. 401
Acide arsénique. 402
Analyse 405
Usages. 405
Chlorure d'arsenic. 405
Bromure d'arsenic. 406
Iodure d'arsenic. 406
Fluorure d'arsenic. 406
Sulfures d'arsenic. 407
Trisulfure d'arsenic ou sulfide arsénieux. 408
Quintisulfure d'arsenic ou sulfide arsénique. 409
Séléniure d'arsenic. 410
Phosphure d'arsenic. 410
Recherche toxicologique de l'arsenic. . 410
Combinaisons oxygénées de l'antimoine. 413
Acide antimonieux ou oxyde d'antimoine 414
Acide antimonique. 415
Oxyde intermédiaire. 417
Chlorures, oxychlorures, bromure, iodure, fluorure d'antimoine. 418
Proto ou trichlorure d'antimoine. . 419
Perchlorure ou quintichlorure d'antimoine 420
Tribromure d'antimoine 421
Triiodure d'antimoine 421
Fluorure d'antimoine. 421
Sulfures et oxysulfures d'antimoine. . . 421
Trisulfure d'antimoine. 421
Quintisulfure d'antimoine. 425
Séléniures d'antimoine. 426
Tellurures d'antimoine. 427
Phosphure d'antimoine. 427
Combinaisons du bismuth. 427
Oxydule de bismuth. 427
Oxyde de bismuth. 428
Acide bismuthique. 428
Oxyde intermédiaire. 429
Chlorures de bismuth. 429
Bromure de bismuth. 430
Iodure de bismuth. 430
Fluorure de bismuth. 431
Sulfures de bismuth. 431
Oxysulfures. 432
Séléniure de bismuth. 432
Tellurure de bismuth 432
Phosphure et arséniure de bismuth. 432

CHAPITRE VII

COMBINAISONS DU BORE AVEC L'OXYGÈNE, LE SOUFRE, LES ÉLÉMENTS HALOGÈNES ET AVEC L'AZOTE.

Acide borique. 433
État naturel. Préparation. . 438
Analyse. 440
Usages. 442
Sulfure de bore. 442
Fluorure de bore. 442
Propriétés. 443
Chlorure de bore. 444
Bromure de bore. 446
Azoture de bore. 446

CHAPITRE VIII

COMPOSÉS DU SILICIUM.

Combinaisons oxygénées du silicium. . 448
Acide silicique 448
Quartz hyalin ou cristal de roche. 449
Quartz amorphe anhydre. . . 451
Hydrates de silice. 453
Analyse 455
Usages. 455
Acide siliciformique anhydre . . . 456

Silicone ou chrysèone 457
Sulfure de silicium. 458
Chlorures de silicium. 459
Tétrachlorure. 459
Sesquichlorure de silicium . . 461
Oxychlorures de silicium. . . 462
Bromures de silicium. 462
Tétrabromure. 462
Sesquibromure 462
Chlorobromure 462
Iodure de silicium. 463
Periodure. 463
Sesquiiodure 463
Fluorure de silicium. 464
Acide hydrofluosilicique. 465
Azotures de silicium. 467

CHAPITRE IX

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'OXYGÈNE, AVEC LE SOUFRE ET AVEC LES ÉLÉMENTS HALOGÈNES.

Oxyde de carbone. 469
État naturel, conditions de formation et préparation. . . . 469
Propriétés chimiques. 471
Analyse 477
Usages. 478
Acide carbonique. 478
Préparation. 485
Propriétés chimiques. . . . 488
Analyse 494
1° Dosage de l'acide carbonique dissous dans l'eau. . . . 496
2° Eosage de l'acide carbonique des carbonates. 497
Usages. 499
Acide formique. 503
Propriétés physiques. 504
Préparation et conditions de formation. 504
Propriétés chimiques. 507
Usages. 510
Acide oxalique. 510
Propriétés 513
Usages. 516
Analyse 516
Acides rhodizonique et croconique . 516
Combinaisons oxygénées du graphite. 519
Chlorures du carbone. 522
Tétrachlorure de carbone, perchlorure, perchlorométhane. 524
Sesquichlorure. 525
Dichlorure de carbone ou éthylène perchloré. 526
Acétylène perchloré ou protochlorure de carbone. . . . 527
Bromures de carbone. 527
Tétrabromure. 527
Tribromure de carbone. . . . 527
Dibromure de carbone. . . . 528
Chlorobromure de carbone . . 528
Iodures de carbone. 528
Oxychlorures de carbone. 528
Phosgène ou acide chlorocarbonique 529
Bisulfure de carbone. 531
Préparation. 531
Propriétés chimiques. 534
Analyse. 543
Usages. 543
Acide sulfocarbonique 544
Oxysulfure de carbone. 544
Dérivés ammoniacaux des acides du carbone. 546
Amides de l'acide carbonique 550
Carbamide ou urée 550
Préparation. 552
Extraction de l'urine. 552
Préparation de l'urée artificielle. 552
Propriétés 553
Analyse. 556
Usages. 559
Acide carbamique 559
Acide allophanique. 560
Biuret ou allophanamide. 560
Carbonylurée 560
Dérivés ammoniacaux de l'acide sulfocarbonique 561
Sulfocarbamide ou sulfo-urée. . . 561
Acide sulfocarbamique 561
Acide oxysulfocarbamique. 562
Amide formique. 563
Dérivés ammoniacaux de l'acide oxalique 562
Oxamide. 563
Acide oxamique. 564

CHAPITRE X

AZOTURE DE CARBONE OU CYANOGÈNE ET DÉRIVÉS DU CYANOGÈNE.

Cyanogène ou azoture de carbone. . 568
Préparation et conditions de formation 569
Propriétés chimiques. 572
Action de l'eau. 575
Action de l'hydrogène sulfuré. 577
Action de l'ammoniaque et des amines. 577
Action des alcalis et des oxydes métalliques. 578
Analyse 580
Acide cyanhydrique ou prussique. . 580
Préparation. 581
Propriétés chimiques. 583

PARIS. — IMPRIMERIE A. LAHURE
9, Rue de Fleurus.

Action des éléments 597
Action des corps composés . . . 598
Analyse 599
Usages 601
Chlorure de cyanogène 601
Propriétés physiques 602
Préparation 602
Propriétés chimiques 604
Analyse 605
Bromure de cyanogène 605
Iodure de cyanogène 606
Acide cyanique 607
Analyse 601
Acide sulfocyanique, sulfocyanhydrique 602
Analyse 605
Acide séléniocyanhydrique 606
Sulfure de cyanogène 606
Remarques sur la constitution des acides cianique et sulfocyanique . 606
Cyanamide 608
Cianéline 607
Cianéline-carbamide 611
Polymères de la série cyanique 611
Paracyanogène ou polycianogène 612
Acide polycyanhydrique 613
Polymères du chlorure et du bromure de cyanogène 614
Polymères de l'acide cyanique . . . 615
Acide dicyanique 617
Polymères de la cyanamide 617
Polymères sulfurés de la série du cyanogène 610

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME DEUXIÈME

PARIS. — IMPRIMERIE A. LAHURE
9, Rue de Fleurus.

JUL 2 0 1972